



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

TESIS DOCTORAL

Lacado de aluminio con conversiones base silano. Influencia del pretratamiento con antorcha de plasma atmosférico

Autor:
Belén Díaz Benito

Director:
Francisco Javier Velasco López

Dpto. de CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

Leganés, enero 2012

TESIS DOCTORAL

LACADO DE ALUMINIO CON CONVERSIONES BASE SILANO. INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO CON ANTORCHA DE PLASMA ATMOSFÉRICO

Autor: Belén Díaz Benito

Director: Francisco Javier Velasco López

Firma del Tribunal Calificador:

Presidente: (Nombre y apellidos)

Firma

Vocal: (Nombre y apellidos)

Vocal: (Nombre y apellidos)

Vocal: (Nombre y apellidos)

Secretario: (Nombre y apellidos)

Calificación:

Leganés, de de

A mi familia

Agradecimientos

Este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda de todos aquellos que han estado a mi lado de un modo u otro, por lo que no puede faltar un lugar para mi más sincero agradecimiento a todos ellos.

En primer lugar a mi director de tesis, Fran, por su confianza y paciencia durante estos años y por su apoyo y asesoramiento para la realización de este trabajo.

A todos mis compañeros del grupo de Comportamiento en Servicio de Materiales. Todos me habéis ayudado de alguna manera y os agradezco lo fácil que resulta ir a trabajar.

A los compañeros de despacho y de cafés, por los ratitos de descanso y las charlas interrumpiendo la monotonía del trabajo.

En especial a mis químicos favoritos, Javi y Noemí, y a nuestro ingeniero Jesús, he aprendido mucho de vosotros, habéis sido un gran apoyo y buenos amigos. Noe, muchísimas gracias por tu ayuda y por estar ahí siempre.

A mi familia, mamá, papá, Jorge y Rubén, por vuestra paciencia. Gracias por quererme y aguantarme y por vuestros buenos consejos.

No quiero terminar sin agradecer al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, en el que se ha realizado esta Tesis Doctoral, el haber puesto a mi disposición los medios necesarios para poder llevar a cabo este trabajo. A la empresa DECOTEC que ha colaborado en la parte de pintado de las muestras y a Cubson por suministrar la pintura.

Así como al ICT Fraunhofer Institue (Karlsruhe, Alemania) donde realicé la primera estancia doctoral y en especial a Vladislav y Mar por su confianza y apoyo, y por supuesto a Raquel y Benoît que me hicieron más fácil el estar lejos de casa. También a TU Delft (Holanda) por poner a mi disposición sus laboratorios y equipos, y personalmente a Santiago, Yaiza y Arjan.

RESUMEN

En esta Tesis Doctoral se ha estudiado y caracterizado el proceso de pretratamiento con silano de la aleación de aluminio AA 6063 para su posterior lacado. El tratamiento de silanización se caracteriza por una baja temperatura de procesado, procedimientos de preparación simples y la posibilidad de ser usado en un amplio rango de técnicas de recubrimiento como inmersión o rociado.

Se toman dos silanos: un bisilano (bis-1,2-(triethoxysilil)etano, BTSE), que favorecerá el entrecruzamiento de la capa y su unión con el sustrato, y un monosilano (γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, MPS), que además de permitir la unión con el sustrato favorecerá la reacción con el recubrimiento polimérico. Se estudian, por tanto, dos procedimientos de silanización: en un paso, empleando únicamente la disolución del monosilano, y en dos pasos, combinando el uso del bisilano con el del monosilano.

En primer lugar se optimiza el tiempo de hidrólisis y el contenido de disolventes en ambas disoluciones para conseguir un alto grado de especies hidrolizadas, controlando la formación de especies condensadas.

En segundo lugar se optimizan las condiciones de silanización y, tras analizar la influencia del tratamiento de limpieza del sustrato metálico sobre la distribución del silano, se introduce el pretratamiento por antorcha de plasma atmosférico. Este, además de limpiar el sustrato metálico, disminuye la energía superficial de la aleación de aluminio mejorando la distribución del silano y por tanto su adherencia.

Una vez caracterizadas las capas de silano formadas y definidos los procedimientos óptimos de silanización se procede al pintado de los sustratos y a su evaluación.

ABSTRACT

This PhD is focused on the study and characterization of AA 6063 aluminum alloy pretreatment process with silanes and lacquering of pretreated alloy. Silanization treatment is characterized by low processing temperature and simple preparation procedures. Also, silanization can be carried out using a wide range of layer application techniques, such as dipping or spraying.

Two silanes (a monosilane and a bisilane) are studied. The bisilane (bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane, BTSE) will promote the crosslinking within silane layer and the bonding of silane itself to the substrate. The monosilane (γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPS) will also promote the bonding with the polymeric coating (laquer).

Therefore, two silanization methods are evaluated. A “one-step process”, considering only the use of the monosilane solution, and a “two-step process”, combining the monosilane and the bisilane solutions.

Process optimization has been achieved reaching the following items. Firstly, hydrolysis time and solvent content of the two solutions are optimized to achieve a high degree of hydrolyzed species controlling the formation of condensed species.

Secondly, silanization conditions are optimized. After analyzing the influence of metal substrate cleaning treatment on silane distribution, atmospheric plasma torch treatment is introduced. This treatment provides metal surface cleaning and surface energy decreasing, hence improving silane distribution and its adhesion.

Finally, once silane coating layers are characterized and adequate silanization procedures are found, the silanized substrates are painted and evaluated.

Índice de contenidos

<i>Capítulo 1. Antecedentes</i>	1
1.1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.2. CROMATADO	6
1.3. PRETRATAMIENTOS ALTERNATIVOS AL CROMATADO	8
1.4. SILANOS	13
1.4.1. Silanos organofuncionales	14
1.4.2. Silanos dipodales.....	18
1.5. TRATAMIENTO CON ANTORCHA DE PLASMA ATMOSFÉRICO.....	18
1.5.1. Efecto del tratamiento del plasma atmosférico sobre superficies metálicas	21
1.6. BIBLIOGRAFÍA.....	23
 <i>Capítulo 2. Objetivos y esquema de la tesis</i>	31
2.1. OBJETIVOS.....	33
2.2. ESQUEMA DE LA TESIS	35
 <i>Capítulo 3. Materiales y técnicas experimentales</i>	39
3.1. MATERIALES.....	41
3.1.1. Aluminio	41
3.1.2. Silano	42
3.1.3. Pintura	44
3.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	44
3.2.1. Equipo de tratamiento de plasma atmosférico	44
3.2.2. Espectroscopía infrarroja	44
3.2.3. Resonancia magnética nuclear	45
3.2.4. Ángulo de contacto	46
3.2.5. Microscopía electrónica de barrido.....	51
3.2.6. Microscopía de fuerza atómica	51
3.2.7. Elipsometría espectroscópica infrarroja.....	51
3.2.8. Ensayo electroquímico.....	52
3.2.9. Ensayos de piezas pintadas	53
3.3. BIBLIOGRAFÍA.....	61

<i>Capítulo 4. Evolución de la hidrólisis de las disoluciones de silano</i>	<i>63</i>
4.1. INTRODUCCIÓN.....	65
4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	70
4.3. RESULTADOS	72
4.3.1. Disolución de MPS	72
4.3.2. Disolución de BTSE.....	75
4.4. DISCUSIÓN.....	83
4.4.1. Disolución de MPS	83
4.4.2. Disolución de BTSE.....	86
4.5. CONCLUSIONES.....	91
4.6. CONCLUSIONS	91
4.7. BIBLIOGRAFÍA.....	93
 <i>Capítulo 5. Optimización de las condiciones de silanización</i>	 <i>101</i>
5.1. INTRODUCCIÓN.....	103
5.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	107
5.3. RESULTADOS	109
5.3.1. Silanización de la aleación de aluminio AA 6063 empleando la disolución de MPS.....	109
5.3.2. Silanización de la aleación de aluminio AA 6063 empleando la disolución de BTSE	116
5.3.3. Efecto de la silanización en dos pasos, empleando las disoluciones de BTSE y MPS, en la energía superficial de la aleación de aluminio AA 6063.....	121
5.4. DISCUSIÓN.....	122
5.4.1. Silanización de la aleación de aluminio AA 6063 empleando la disolución de MPS.....	122
5.4.2. Silanización de la aleación de aluminio AA 6063 empleando la disolución de BTSE	129
5.4.3. Efecto de la silanización en dos pasos, empleando las disoluciones de BTSE y MPS, en la energía superficial de la aleación de aluminio AA 6063	132
5.5. CONCLUSIONES.....	135

5.6. CONCLUSIONS	136
5.7 BIBLIOGRAFÍA	138

Capítulo 6. Estudio previo del proceso de silanización. Compatibilidad entre pretratamiento y pintura

6.1. INTRODUCCIÓN.....	147
6.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	147
6.3. RESULTADOS	148
6.3.1. Evaluación visual y ensayos mecánicos de las muestras lacadas	148
6.3.2. Evaluación de la distribución del silano sobre el sustrato de aluminio	150
6.3.3. Procedimientos alternativos a la silanización por inmersión	152
6.4. DISCUSIÓN.....	155
6.5. CONCLUSIONES.....	157
6.6. CONCLUSIONS	158
6.7. BIBLIOGRAFÍA.....	160

Capítulo 7. Efecto del tratamiento de plasma atmosférico sobre AA6063

7.1. INTRODUCCIÓN.....	163
7.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	164
7.3. RESULTADOS	165
7.3.1. Propiedades del sustrato tras el tratamiento de plasma.....	165
7.3.2 Compatibilidad de las disoluciones de silano con el aluminio pretratado. Trabajo de adhesión.....	173
7.4. DISCUSIÓN.....	175
7.5. CONCLUSIONES.....	182
7.6. CONCLUSIONS	183
7.6. BIBLIOGRAFÍA	184

Capítulo 8. Caracterización de los sustratos silanizados.....

8.1. INTRODUCCIÓN.....	191
8.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	192

8.3. RESULTADOS	194
8.3.1. Espectroscopía infrarroja	194
8.3.2. Energía superficial	197
8.3.3. Elipsometría espectroscópica infrarroja.....	203
8.3.4. SVET.....	204
8.4. DISCUSIÓN.....	210
8.4.1. Caracterización de las capas de silano	210
8.4.2. Comportamiento de los recubrimientos frente a procesos de corrosión	216
8.5. CONCLUSIONES.....	218
8.6. CONCLUSIONS	219
8.6. BIBLIOGRAFÍA	220
 <i>Capítulo 9. Sistemas pintados</i>	223
9.1. INTRODUCCIÓN.....	225
9.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	226
9.3. RESULTADOS	227
9.3.1. Apariencia y brillo	227
9.3.2. Ensayos mecánicos	228
9.3.3. Ensayos de corrosión	238
9.4. DISCUSIÓN.....	241
9.5. CONCLUSIONES.....	246
9.6. CONCLUSIONS	246
9.6. BIBLIOGRAFÍA.....	247
 <i>Conclusiones finales (final conclusions)</i>	249
 <i>Líneas futuras de investigación (future research lines)</i>	253

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 INTRODUCCIÓN

Con un consumo anual mundial de 25 millones de toneladas, el aluminio es líder en la metalurgia de los metales no féreos. El desarrollo de las aplicaciones del aluminio y sus aleaciones, así como un aumento continuado en su consumo puede atribuirse a sus propiedades, que satisfacen las necesidades de múltiples actividades industriales. Se emplea principalmente en la industria del transporte, construcción, ingeniería eléctrica y embalaje.

Entre sus propiedades destaca su baja densidad ($2,7 \text{ g/cm}^3$), su conductividad térmica y eléctrica, idoneidad para los tratamientos superficiales, así como su relativamente elevada resistencia a la corrosión. Por otro lado, sus propiedades mecánicas, aún siendo bajas en el aluminio de pureza comercial, pueden incrementarse notablemente por la adición controlada de otros elementos de aleación y por la práctica de tratamientos térmicos y mecánicos.

La diversidad de las aleaciones de aluminio, con ocho series o familias, ofrece un amplio rango de composiciones, propiedades y usos. Mientras las aleaciones de una misma serie comparten propiedades comunes, unas series pueden diferir mucho de otras, y ciertas propiedades varían notablemente¹. Los elementos aleantes, que normalmente son cobre, magnesio, manganeso, silicio y zinc, se añaden en cantidades que varían entre el 1 y el 7% (en porcentaje de masa), y en porcentajes mayores, hasta el 20%, para el silicio.

Las aleaciones de aluminio, aunque resistentes, son más sensibles a la corrosión. El desarrollo de aleaciones ligeras de alta resistencia mediante la adición de elementos aleantes ha aumentado la necesidad de tratamientos superficiales protectores, ya que la naturaleza de estos metales influye en la susceptibilidad a la corrosión de dichas aleaciones.

La resistencia a la corrosión del aluminio es debida, en gran parte, a su afinidad por el oxígeno. Al exponer el aluminio a la atmósfera se forma, de modo natural, una capa de óxido que es la responsable de la resistencia a la corrosión del metal¹. Sin embargo, esta fina capa de óxido no es uniforme y sólo puede prevenir la corrosión en ambientes poco agresivos². En el caso de medios altamente corrosivos, resulta insuficiente y requiere un recubrimiento para darle una mayor protección³.

Las condiciones para la estabilidad termodinámica de la película de óxido están recogidas en el diagrama de Pourbaix (figura 1.1). Como se muestra en este diagrama, el aluminio se pasiva (protegido por su propia película de óxido) en el intervalo de pH de 4 a 8,5. La relevancia de este diagrama es limitada, ya que se refiere a un líquido ideal, agua químicamente pura a 25 °C, y a un metal lo más puro posible, en ningún caso a una aleación¹. Los límites entre las regiones varían con la temperatura, con la forma específica de la película de óxido presente y con la presencia de agentes en el medio que puedan formar sales complejas solubles o insolubles con el aluminio. Sobrepasados los límites del margen de pasividad, el aluminio se corroe en disoluciones acuosas, independientemente del pH, debido a que sus óxidos son solubles en muchos ácidos y bases, cediendo cationes Al^{3+} y formando aniones AlO_2^- .

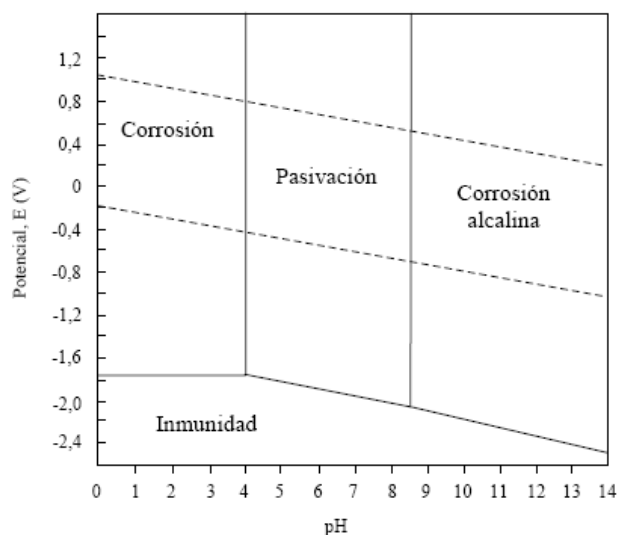


Figura 1.1. Diagrama de Pourbaix del aluminio a 25 °C.

Figure 1.1. Aluminium Pourbaix diagram at 25 °C.

El riesgo de corrosión localizada del aluminio y sus aleaciones con la exposición a la atmósfera se minimiza por el uso de lacas protectoras o mediante anodizado. Así, se previene el ataque localizado y se asegura la durabilidad de las propiedades y del aspecto del sustrato.

El anodizado consiste en la obtención de un recubrimiento de óxido sobre la superficie metálica en el seno de un electrolito, con la participación de una fuente externa de corriente⁴. Las características de la capa formada dependerán de las condiciones de aplicación, como el voltaje o la naturaleza del electrolito, que puede ser ácido fosfórico, sulfúrico o crómico⁵. La película formada se compone de dos capas, una interna fina, no

porosa, densa y dieléctricamente compacta, llamada capa barrera, y sobre ella una capa porosa o externa de alúmina adherente⁶, con estructura hexagonal y poros cilíndricos que penetran normales a la superficie casi hasta la base del metal.

En la mayoría de sus aplicaciones, como en el sector del transporte y en el de la arquitectura, se exige el sellado de las capas anódicas porque su porosidad puede resultar un inconveniente para conseguir la máxima resistencia a la corrosión y conservar su aspecto superficial. En el caso del aluminio, consiste básicamente en la hidratación de la alúmina por inmersión en agua caliente. Estas capas pueden ser coloreadas y utilizadas con fines decorativos, ofreciendo un acabado distinto al que se consigue con pinturas orgánicas. Esto permite mantener la apariencia metálica del material, ya que la capa anódica es translúcida⁵.

El lacado de aluminio, por otro lado, consiste en aplicar un revestimiento orgánico o pintura sobre la superficie del aluminio, con el que se pretende mejorar su aspecto estético y sus propiedades físicas. La pintura en polvo se aplica electrostáticamente sobre la superficie metálica y una vez realizada la imprimación, se lleva a cabo la polimerización. Sin embargo, es necesario mejorar la adherencia de la pintura al sustrato, de modo que se emplean pretratamientos que además de favorecer la adhesión mejoren la protección frente a la corrosión.

Los tratamientos de conversión, mediante los que se deposita una película relativamente inerte que hace más pasiva la superficie, son los más utilizados para el pretratamiento de los sustratos metálicos. Entre ellos el fosfatado crómico y el cromatado son los más habituales o tradicionales⁷. Se diferencian del proceso de anodizado en que las capas de conversión se forman por reacciones de oxidación-reducción en la superficie del aluminio, mientras que las capas anódicas se forman por reacción electroquímica⁶.

El fosfatado crómico tiene importancia histórica por haber sido el primer pretratamiento específicamente desarrollado para el aluminio en el año 1945. Los recubrimientos se aplican por rociado o inmersión en una disolución que contiene dicromato potásico, ortofosfato amónico y fluoruro amónico, y que presenta un pH menor a 2. Se forma una capa con un 50-55% de fosfato de cromo y un 17-23% de fosfato de aluminio, siendo el resto agua⁸. Estos recubrimientos se usan como base de pinturas para extrusiones con fines arquitectónicos (puertas, ventanas y otras aplicaciones exteriores). También se usan

en la industria alimentaria, como en la fabricación de latas de bebidas, obteniéndose buenos resultados⁶. Sin embargo, el cromatado es más versátil y su aplicación más extendida, además de que su comportamiento es superior⁷.

En el caso del anodizado, aunque presenta un comportamiento similar al cromatado como protector frente a la corrosión, no alcanza la productividad y efectividad de costes de los procesos de cromatado. Además, tiene limitaciones en su aplicación, como en piezas muy largas o unidas a metales distintos^{7,9}.

Por tanto, el cromatado proporciona la capa más fiable para la protección frente a la corrosión y la adhesión de la pintura, además de facilitar y economizar el proceso de producción⁶.

1.2 CROMATADO

El pretratamiento al lacado de aluminio más común y eficiente es el cromatado. Esta técnica emplea disoluciones de cromo para depositar sobre el metal una capa protectora inhibidora pasivante.

Los baños de cromo contienen una fuente del ión Cr^{6+} (ya sea en la forma de cromato (CrO_4^{2-}) o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)) y un ácido para producir un pH bajo, en el rango de 1 a 3⁹. Normalmente también está presente una fuente de iones fluoruro, que atacarán la capa de óxido de aluminio natural haciéndola más delgada y permitiendo así las reacciones de transferencia de carga. Para favorecer el crecimiento de la capa se añade habitualmente un acelerador como el ferrocianuro potásico¹⁰.

Durante la reacción, el Cr^{6+} se reduce parcialmente a Cr^{3+} y como resultado de esta reducción electroquímica se forma una capa compleja compuesta por óxidos hidratados de cromo y aluminio. El Cr^{6+} se incorpora al óxido hidratado de Cr^{3+} formando enlaces covalentes $\text{Cr}^{6+} - \text{O} - \text{Cr}^{3+}$ y dando como resultado una capa de óxido de $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{6+}$ con un color característico dorado iridiscente^{7,10}.

La mayoría de los cromatados están formados por precipitados amorfos en forma de gel, siendo su continuidad excelente. Su vida en servicio depende del espesor, las características del metal base, las condiciones en las que se realice el recubrimiento y las condiciones medioambientales en las que se emplee³. Estas capas están formadas por

compuestos insolubles de Cr^{3+} y compuestos solubles de Cr^{6+} . Cuando un producto cromatado se expone a la atmósfera, el Cr^{6+} se lixivia lentamente desde la capa, actuando como inhibidor anódico y repasivando las áreas expuestas¹¹. Se reduce en los puntos de corrosión activa (bordes de grano, inclusiones, picaduras o precipitados), formando óxidos insolubles que se depositan y proporcionan un efecto barrera, disminuyendo la velocidad de corrosión^{6,9}. El Cr^{3+} que contiene la película proporciona una protección más general, ya que excluye en gran medida la humedad de la superficie del metal¹². Cuanto mayor es el tiempo de mojado, menor es la vida en servicio del recubrimiento ya que la lixiviación del Cr^{6+} es mayor. Este comportamiento también se ve afectado por su proceso de envejecimiento, secado y por largos periodos de almacenamiento. Sin embargo, mientras se produzca lixiviación del Cr^{6+} , el metal base estará protegido^{3,11}.

Este efecto autoreparador, junto con otros factores como la protección barrera, su carácter hidrófobo y estabilidad en un amplio rango de pH, caracterizan el buen comportamiento de las capas de cromatado^{10,13}. Estas capas, además de conferir una excelente protección frente a la corrosión a un gran número de metales, incluidos el aluminio, zinc, cadmio y magnesio, favorecen la adherencia de pinturas orgánicas y adhesivos^{3,10}. Sin embargo, durante el proceso de cromatado se libera Cr^{6+} al ambiente, el cual es altamente tóxico.

Tradicionalmente este elemento se ha utilizado en el sector del tratamiento de superficies, con dos grandes campos de aplicación: por un lado, como acabado de piezas metálicas decapadas, pasivando las superficies y mejorando sus propiedades frente a la corrosión, y por otro, como base de pinturas, mejorando la adherencia de las mismas a los sustratos y el comportamiento frente a la corrosión del conjunto. La facilidad para generar estas capas, su alta eficiencia y sus numerosas aplicaciones industriales han hecho que se emplee, pese a los riesgos que presenta para la salud humana y el medio ambiente.

Los compuestos de Cr^{6+} , aún en concentraciones bajas, resultan tóxicos y muy nocivos para el medio ambiente. Los productos de Cr^{6+} son solubles en agua¹⁴ y por tanto, pueden dañar los suelos así como incorporarse al agua subterránea. Una vez disuelto, el Cr^{6+} puede atravesar con facilidad la membrana biológica de los organismos vivos¹⁵. Aunque el cromo es un nutriente esencial para el ser humano^{16,17}, los compuestos de Cr^{6+} resultan perjudiciales para la salud, llegando a ser letales en concentraciones de unos pocos gramos¹⁸. Son conocidos sus efectos cancerígenos y en alteraciones genéticas. Su efecto es especialmente crítico en los procesos en los que exista riesgo de inhalación o ingestión.

Los cromatos producen irritación sobre los ojos, piel y mucosas, pudiendo llegar a provocar daños permanentes en la visión tras una exposición prolongada, así como dañar el hígado y el riñón.

Como consecuencia de esta elevada toxicidad, se han impuesto limitaciones legales a su uso y está siendo paulatinamente eliminado de diferentes procesos metalúrgicos buscándose, por tanto, tratamientos alternativos no tóxicos y que no dañen el medioambiente.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda desde 1958 una concentración máxima de 0,05 mg/l de Cr^{6+} en el agua de consumo. Ya en 1988 el Consejo de Recursos Atmosféricos (*Air Resources Board*, ARB) de la EPA (*Environmental Protection Agency*) de California adoptó medidas de control de contaminantes tóxicos del aire para reducir la exposición de las personas a emisiones de Cr^{6+} .

La Unión Europea ha creado directivas para regular el rendimiento medioambiental en todas las etapas del ciclo de vida de un producto. La directiva 2002/95/CE, de Restricción de Ciertas Sustancias Peligrosas (*Restriction of Hazardous Substances*, RoHS), fue adoptada en febrero de 2003 por la Unión Europea. Restringe el uso de seis materiales peligrosos en la fabricación de varios tipos de equipos eléctricos y electrónicos, entre los que se encuentra el Cr^{6+} . Esta se encuentra íntimamente relacionada con la directiva de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (*Waste Electrical and Electronic Equipment*, WEEE), 2002/96/CE, que pretende promover el reciclaje, la reutilización y la recuperación de los residuos de estos equipos para reducir su contaminación. Por otro lado, la directiva 2000/53/CE (*End of Life Vehicles*) prohíbe la presencia de Cr^{6+} en la fabricación de automóviles a partir del 1 de enero de 2007 y de otros elementos como mercurio, plomo o cadmio.

1.3 PRETRATAMIENTOS ALTERNATIVOS AL CROMATADO

A pesar de que el cromatado es el tratamiento más eficiente, existen otras alternativas y se están desarrollando nuevas técnicas que pretenden alcanzar las excelentes propiedades del cromo sin ser perjudiciales para la salud y el medioambiente.

En los últimos años, las investigaciones se han dirigido hacia el desarrollo de nuevos procesos basados en la aplicación de sales inorgánicas y/o compuestos orgánicos con el fin de sustituir los clásicos tratamientos de cromatado por procesos innovadores no perjudiciales. En este sentido destacan los tratamientos inorgánicos con sales de cerio, estannatos y permangantos. Henkel ha desarrollado una gama de productos (Alodine) específicos para la industria del aluminio, basados en sales de titanio y zirconio.

En este apartado se presenta una revisión sobre los distintos procesos planteados en la bibliografía como alternativa al empleo de cromatos en la industria del acabado superficial de aleaciones de aluminio.

Cromo trivalente

Una de las alternativas propuestas para la formación de capas protectoras es el empleo de disoluciones de Cr^{3+} , que está considerado como una sustancia inocua para el medioambiente.

Estas películas son depositadas por inmersión o rociado y proporcionan resultados parecidos a los obtenidos para el aluminio por inmersión en disolución de Cr^{6+} . Sin embargo, presenta algunos puntos débiles: la vida del baño es más corta y requiere temperaturas de trabajo elevadas.

Recientemente se han producido nuevos desarrollos en torno a la química del Cr^{3+} . Se ha mejorado el comportamiento de los recubrimientos notablemente, especialmente en términos de resistencia a la corrosión. Concretamente, se ha desarrollado un pretratamiento que emplea menos de un 1% de Cr^{3+} y opera a temperatura ambiente (desarrollado por NAVAIR, *United States Navy*), mejorándose el comportamiento y dureza respecto a otros tratamientos con Cr^{3+} . Presenta buenas propiedades de adhesión y unión, siendo un pretratamiento adecuado para posteriores recubrimientos orgánicos como pinturas. La resistencia a la corrosión es comparable a la obtenida con tratamientos convencionales de Cr^{6+} . Sin embargo, su comportamiento varía mucho dependiendo de la aleación empleada y de la limpieza que se haya realizado sobre el sustrato. Además, requiere unos parámetros de aplicación muy rígidos para obtener el mejor comportamiento frente a la corrosión y la naturaleza de la tecnología de aplicación

requiere un nivel de conocimientos superior¹¹. Por otro lado, el Cr^{3+} carece de la propiedad de autoreparación característica del Cr^{6+} .

Molibdatos

Una de las líneas de investigación en las que se está trabajando es la orientada al estudio de oxoaniones con una estequiometría análoga a la de los cromatos, como son los molibdatos (MoO_4^{2-})¹⁹, permanganatos (MnO_4^-)²⁰ y vanadatos (VO_4^{3-})²¹. De estos, los más investigados han sido los molibdatos, por su naturaleza no tóxica²², su poder de oxidación y la estabilidad de sus productos de reducción, los cuales forman una capa pasiva⁹.

Los molibdatos han mostrado un buen comportamiento como inhibidores en aceros²³, zinc²⁴ y aluminio¹⁹. En el caso del aluminio, mejoran su resistencia a la corrosión por picaduras cambiando su potencial de picadura a valores más nobles¹⁹. Su efecto inhibidor es atribuido a la formación de una película de óxido de molibdeno sobre la superficie metálica que actúa como barrera²⁵. Sin embargo, presentan unos niveles de inhibición muy inferiores a los alcanzados con cromatos²⁶.

Breslin et al.²⁷ estudian el efecto frente a corrosión del molibdato sódico en aleaciones de aluminio, postulando la formación de Mo, Mo^{3+} y MoO_2 , seguido de la formación de óxidos de molibdeno con diferentes estados de oxidación. Concluyen que el poder de oxidación del MoO_4^{2-} no es tan fuerte como el de los dicromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y son incapaces de pasivar la región de forma efectiva.

A pesar de que la bibliografía recomienda el uso del molibdeno para la formación de capas de conversión que mejoran el comportamiento frente a la corrosión del sustrato, existe poca información sobre la eficacia con la que estas capas se adhieren al sustrato o sobre su compatibilidad con las capas de pinturas.

Sales de zirconio y/o titanio

Los pretratamientos no crómicos basados en la utilización de sales de zirconio y/o titanio están dando buenos resultados y se perfilan como una alternativa ecológica.

Los baños empleados son normalmente disoluciones acuosas de titanio o zirconio. Deben contener además polímeros orgánicos para mejorar la protección frente a la corrosión y establecer la base para la pintura. Además se añade normalmente una pequeña cantidad de ácido fluorhídrico q favorece la disolución de la capa natural de óxido de aluminio²⁸.

Estudios comparativos concluyen que estos pretratamientos tienen un comportamiento similar al cromatado en la mayoría de sistemas pintados aunque no alcanzan sus excelentes resultados. Productos comerciales como el Alodine 2840, que contiene ácido fluorozircónico, fluorotitánico y poliacrílico, no producen un recubrimiento completo y uniforme sobre el aluminio²⁸. Por ello, su respuesta no es buena en sistemas sin pintura. Las capas de conversión de cromo son las únicas que no presentan defectos tras su aplicación produciendo un acabado compacto.

En cuanto a la protección frente a la corrosión, el mejor comportamiento lo presentan los recubrimientos que contienen zirconio, que han superado los ensayos de niebla salina²⁹. Sin embargo los resultados obtenidos empleando sales de titanio no son tan prometedores¹⁴. La ventaja de estos recubrimientos es que se pueden aplicar con las mismas técnicas que las conversiones de cromo.

Lantánidos

El empleo de compuestos de los elementos lantánidos se basa en sus propiedades como inhibidores catódicos¹³ y en su baja toxicidad³⁰. Además, contrariamente a lo que se podría pensar, existen compuestos lantánidos en la naturaleza relativamente fáciles de obtener, por lo que no son factores económicos los que pueden limitar su utilización. La base de la inhibición es la formación sobre la superficie del metal de una capa protectora de óxidos de tierras raras¹³.

La mayoría de los trabajos se centran en el uso de cerio. Se cree que controla la reacción catódica por precipitación de hidróxido de cerio en regiones locales con elevado pH. La inmersión en disoluciones de sales de cerio proporciona un nivel de protección frente a la corrosión similar al de los tratamientos basados en cromatos. Sin embargo, una de las principales desventajas es que el tiempo de tratamiento es muy largo para tener aplicación industrial³¹.

En los primeros trabajos se proponían tratamientos sobre la aleación AA 7075 por inmersión en disoluciones que contenían 1000 ppm de cloruro de cerio, obteniendo que tras un tiempo de inmersión de 20 h se alcanzaban niveles de protección significativos. Evidentemente estos tiempos de inmersión hacen que los tratamientos sean poco atractivos desde el punto de vista comercial. Tratando de reducir el tiempo de inmersión, Hinton et al.³² patentan un procedimiento de inmersión total durante 10 min, en una disolución acuosa de cloruro de cerio y un 0,3% en volumen de peróxido de hidrógeno, a 43 °C y pH 1,9. Este proceso ha sido aplicado con éxito en muestras de la aleación AA 2024, las cuales consiguieron superar ensayos en cámara de niebla salina de hasta 336 h de duración.

Bethencourt et al.³³ proponen métodos acelerados para la obtención de capas de conversión ricas en cerio sobre la aleación de aluminio AA 5083. Los estudios realizados revelan recubrimientos con una naturaleza heterogénea compuestos por una capa de alúmina que cubre la matriz junto con islas de cerio que se forman sobre los intermetálicos presentes en la superficie de la aleación. Los estudios electroquímicos indican que el nivel de protección que proporcionan estos recubrimientos es menor que el conseguido con otros tratamientos, como los basados en cromatos.

Decroly et al.³⁴ investigan una alternativa basada en el uso de sales de cerio que pueda responder a todos los requisitos de una aplicación industrial. Al estudiar las propiedades de protección frente a la corrosión se encontró que, aunque los recubrimientos formados presentaban propiedades interesantes, su comportamiento no estaba a la altura de las conversiones de cromo.

Silanos

Los organosilanos son conocidos por sus buenas propiedades de adhesión y son comúnmente utilizados como promotores de adhesión para recubrimientos y uniones³⁵. Originalmente se emplearon en adhesión en sustratos de vidrio. En la década de los 50, se utilizaron como pretratamientos de fibra de vidrio para aumentar la adhesión de resinas fenólicas. Posteriormente, Plueddeman extendió este concepto e investigó la capacidad de los silanos para mejorar la adhesión de pinturas³⁶. A principios de los años 90, la tecnología de los silanos se introdujo como promotores de adhesión (entre pinturas,

resinas orgánicas y metales) y protección frente a la corrosión de los metales (como alternativa al cromatado)³⁷.

La variabilidad de estos promotores de adhesión en términos químicos, así como de su potencial para reaccionar con materiales inorgánicos y el material de recubrimiento orgánico, ha hecho que se usen ampliamente hoy en día³⁸.

1.4 SILANOS

Durante los últimos años, el grupo de van Ooij^{39,40} y otros investigadores^{35,41} han desarrollado pretratamientos nuevos basados en silanos para la protección de los metales frente a la corrosión. Se ha demostrado que la protección por silanos no organofuncionales se produce incluso en ausencia de la capa de pintura⁴².

Generalmente las películas de silano se depositan por inmersión de los sustratos metálicos en disoluciones acuosas de los precursores silano, seguida de un ciclo térmico de curado apropiado^{42,43}.

La característica más importante de estos es la formación de una capa densa autoensamblada con una red rica en silicio y oxígeno. Esta capa suele ser homogénea, presenta estabilidad térmica y resiste la adsorción de electrolito y el ataque químico.

Los grupos funcionales de los agentes de acoplamiento silano pueden reaccionar tanto con los hidroxilos de la superficie del metal como con el recubrimiento orgánico, actuando como un puente de unión³⁸. El grado de protección frente a la corrosión dependerá de la química de la interfase y esta a su vez de factores como la estructura específica del silano y del sustrato metálico, así como de los detalles del proceso (concentración, tiempo de hidrólisis y pH de la disolución)⁴⁴. Una apropiada elección del grupo funcional del silano, permite obtener una adecuada compatibilidad y reactividad con el polímero (adhesivo, laca, pintura). Asimismo esta selección es un elemento básico para obtener una buena resistencia y durabilidad de la unión adhesiva en ambientes húmedos^{38,45}.

La presencia de los silanos genera en la interfase sustrato metálico-laca polimérica:

- Un puente químico entre la superficie y el polímero orgánico.

- Una barrera que previene la entrada de agua en la interfase.
- Transferencia de esfuerzos desde la pintura hasta el sustrato metálico mejorando la resistencia de la unión.

1.4.1 Silanos organofuncionales

La doble funcionalidad de los silanos organofuncionales, capaces de reaccionar tanto con el sustrato metálico como con el recubrimiento polimérico³⁸, se debe a su estructura química, de fórmula general $R-Si-(OR')_3$. R' es un grupo alcoxi hidrolizable⁴⁶, que una vez hidrolizado dará lugar a enlaces silanol ($Si-OH$) y será el responsable de la unión con el sustrato metálico. Por otro lado, el grupo R corresponde a la parte no hidrolizable de la molécula y es el responsable de la unión con el polímero, siendo capaz de reaccionar con los monómeros que van a ser polimerizados⁴⁷. El grupo funcional R es muy variable; en la tabla 1.1 se muestran los alcoxisilanos más comunes. Una apropiada elección de este grupo funcional proporciona la compatibilidad orgánica que permite al organosilano correaccionar con los grupos funcionales del polímero. Asimismo esta selección es un elemento básico para obtener una buena resistencia y durabilidad de la unión adhesiva en ambientes húmedos^{36,45}. Por todo esto, los silanos son clasificados como agentes de acoplamiento químicamente activos⁴⁸.

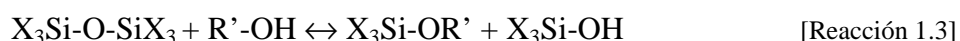
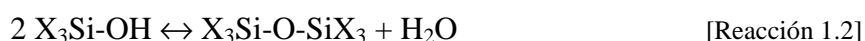
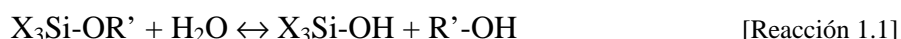
Tabla 1.1. Principales alcoxisilanos.
Table 1.1. Most representative alcoxysilanes.

Grupo organofuncional	Nomenclatura	Estructura química
Vinilo	Viniltriclorosilano	$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$
Cloropropilo	3-cloropropiltriclorosilano	$ClCH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$
Epoxi	3-glicidoxipropiltrimetoxisilano	$CH_2-CH(O)CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$
Metacrilato	3-metacriloxipropiltrimetoxisilano	$CH_2=C-COOCH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$
Amino	3-aminopropiltriethoxisilano	$H_2NCH_2-CH_2-CH_2-Si(OC_2H_5)_3$
Mercapto	(3-mercaptopropil)trimetoxisilano	$HSCH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$
Diamino	Aminoetilaminopropiltrimetoxisilano	$H_2NCH_2-CH_2NHCH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$

Según Pluddemann³⁶ en disoluciones acuosas o alcohólicas, los grupos alcoxi se hidrolizan, lo que resulta en la formación de grupos silanol y alcoholes como subproducto del proceso⁴⁹. Durante el proceso de hidrólisis también tienen lugar reacciones de condensación. La mayoría de los silanos empleados en tratamientos superficiales no forman silanoles monoméricos estables⁵⁰. Por lo general, los silanoles condensan consigo mismos o con alcoxisilanos para formar siloxanos⁵⁰, formando moléculas dímeras y oligómeras que disminuyen la cantidad de grupos silanol y por tanto la efectividad de la unión. Esto se debe a que la adsorción del silano en el metal tiene lugar mediante la reacción entre los grupos silanol del silano hidrolizado y los grupos hidroxilos de la superficie metálica, dando lugar al enlace químico directo entre el silano y la superficie metálica Si-O-Me^{38,51} y generando agua como subproducto^{52,53}.

Por tanto la hidrólisis debe ser máxima (alta formación de grupos silanol) y la condensación debe ser evitada lo más posible^{54,55}. Los trialcoxisilanos son fuentes estables de silanoles. Sin embargo, tienen baja reactividad intrínseca y baja solubilidad en disoluciones acuosas y los productos de la hidrólisis no propagan dichas reacciones⁵⁰.

Se deben tener en cuenta los siguientes equilibrios de hidrólisis y condensación (para un grupo alcoxisilano) que tienen lugar en la disolución a medida que la reacción avanza⁵⁰:



Tanto la reacción de hidrólisis como la de condensación son altamente dependientes del pH⁵⁶. Los alcoxisilanos se hidrolizan tanto en disoluciones ácidas como básicas; sin embargo, las condiciones básicas favorecen la condensación mientras que las ácidas favorecen el proceso de hidrólisis, acelerándolo⁵⁰. Por tanto, bajo las condiciones de acidez óptimas, la hidrólisis es relativamente rápida, mientras que la condensación es más lenta³⁶. La hidrólisis ocurre también de forma más lenta en disolventes orgánicos que en disoluciones acuosas neutras o ligeramente ácidas³⁶.

En la figura 1.2 se representa la dependencia de las reacciones de hidrólisis y condensación con el pH para un silano genérico⁵⁷. Concretamente, la velocidad de

condensación entre los grupos silanol de las moléculas monoméricas de silano a oligómeros más largos se minimiza a pH 4, de modo que la disolución de silano tiende a una mayor estabilidad⁴⁶. Además, estas condiciones han sido demostradas como las más eficientes para la formación de películas de silano sobre aleaciones de aluminio⁴³.

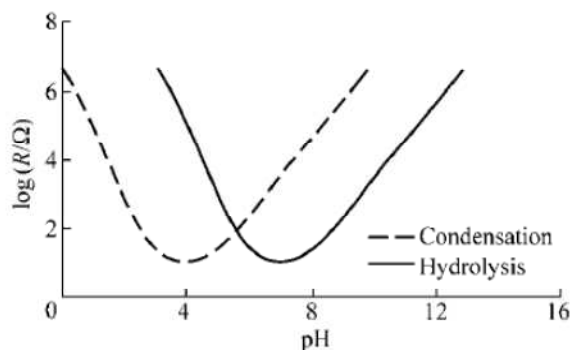


Figura 1.2. Velocidad de hidrólisis y condensación para un silano⁵⁷.

Figure 1.2. Hydrolysis and condensation rates for a silane⁵⁷.

La hidrólisis es precedida de la protonación del grupo $-OR'$. La velocidad de hidrólisis de los grupos alcoxi está también relacionada con su volumen estérico. Por ejemplo, un metoxisilano se hidroliza de 6 a 10 veces más rápido que un etoxisilano. La hidrólisis de estos grupos alcoxi es escalonada, con gran diferencia en la velocidad de hidrólisis entre el primer y el segundo grupo alcoxi⁵⁰.

Las reacciones que tienen lugar durante el proceso completo de silanización se presentan de una manera simplificada en la figura 1.3. Cuando un metal es puesto en contacto con una disolución de silano durante unos segundos, los silanoles presentes en la disolución de silano son adsorbidos espontáneamente en la superficie mediante puentes de hidrógeno. Al curar tienen lugar dos reacciones de condensación en la interfase silano-metal. Por un lado, las uniones mediante puentes de hidrógeno, que se habían formado por la interacción de grupos silanol de la disolución de silano y los grupos hidroxilos de la superficie metálica ($Me-OH$), se convierten en enlaces covalentes metal-siloxano ($Si-O-Me$) mediante el aporte de calor^{45,58}. Por otro, el exceso de grupos $Si-OH$ condensan para formar enlaces siloxano ($Si-O-Si$). Los enlaces covalentes formados, $Si-O-Me$ y $Si-O-Si$ se asumen como responsables de la excelente unión del silano con el sustrato metálico⁴.

Las reacciones de condensación pueden ser más complejas que las presentadas en la figura 1.3, dando lugar a la formación de oligómeros más complejos como en la figura 1.4.

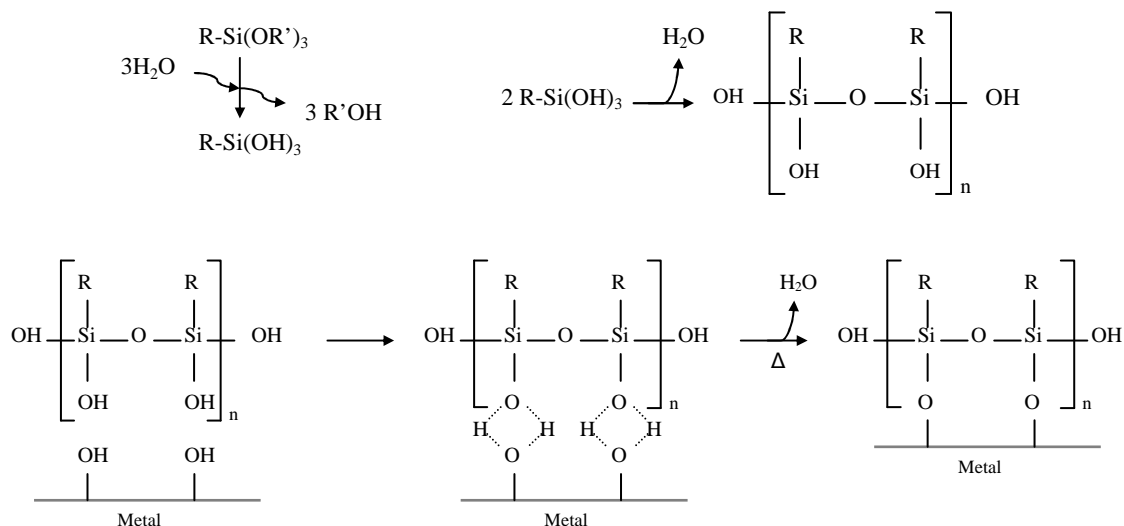


Figura 1.3. Reacciones que tienen lugar durante el proceso de hidrólisis del silano y de silanización de un sustrato metálico.

Figure 1.3. Reactions taking place during silane hydrolysis process and silanization of a metallic substrate.

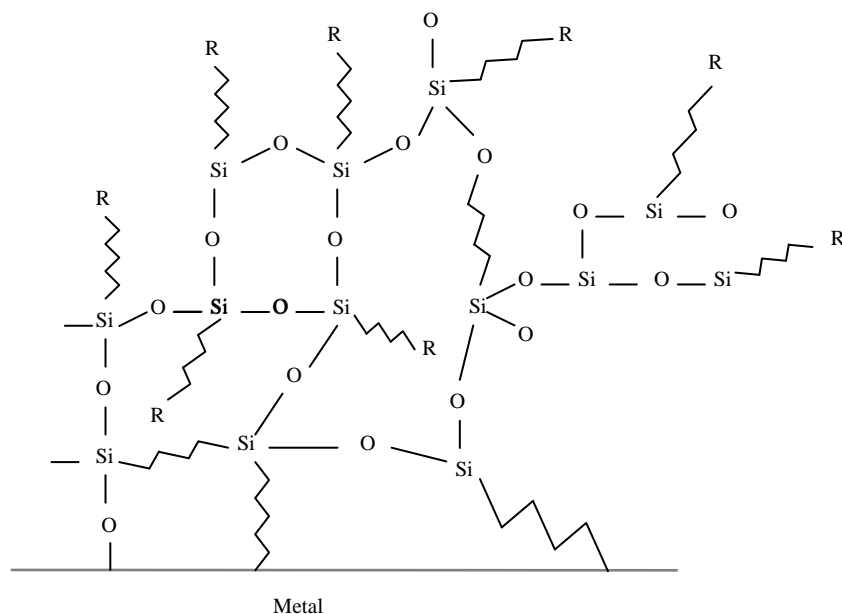


Figura 1.4. Formación de oligómeros complejos tras el proceso de silanización de un sustrato metálico.

Figure 1.4. Formation of complex oligomers after silanization process of a metallic substrate.

Es notable la importancia de la presencia de agua en las reacciones de condensación que se producen entre el silano y la superficie, y que, en resumen, transcurren de acuerdo a los siguientes mecanismos:



La cinética de la reacción 1.4 tiene lugar a una velocidad significativamente más alta que la de la reacción 1.5 por lo que la reacción de condensación sobre la superficie estará favorecida gracias a la presencia de grupos alcoxisilano hidrolizados⁵⁶, es decir, se puede asumir que a mayor número de grupos Si-OH se verá más favorecida la interacción con el sustrato inorgánico.

1.4.2 Silanos dipodales

Los silanos dipodales (no organofuncionales) carecen de grupo organofuncional R, que es sustituido por un segundo grupo -Si-(OR')₃, lo que resulta en estructuras del tipo (R'O)₃-Si-(CH₂)_n-Si-(OR')₃. El proceso de hidrólisis es el mismo que para los silanos organofuncionales. Con seis grupos hidrolizables, son más efectivos para la protección frente a la corrosión que los monosilanos debido a que proporcionan una mayor densidad de entrecruzamiento⁵⁹. Sin embargo, la falta del grupo funcional R hace que estas moléculas no sean adecuadas para mejorar la adhesión polimérica, pero sí lo son para favorecer el entrecruzamiento⁶⁰, pudiéndose combinar con otros silanos para mejorar la unión con el sustrato⁶¹.

1.5 TRATAMIENTO CON ANTORCHA DE PLASMA ATMOSFÉRICO

El plasma es un gas parcialmente ionizado conocido como el cuarto estado de la materia. Si se aplica energía a un gas, ya sea por descarga eléctrica, calentamiento o por inyección de ondas electromagnéticas, este se ioniza y pasa a ser eléctricamente conductor, a pesar de que la neutralidad eléctrica total del sistema se mantiene⁴⁷. Las partículas del gas comienzan a moverse rápidamente en las tres dimensiones del espacio como consecuencia de la aplicación de energía al sistema, adquiriendo mayor energía rotacional

y vibracional. Debido a las colisiones entre partículas, los electrones ganan suficiente energía como para dejar sus capas atómicas y los enlaces moleculares pueden romperse, dando lugar a un aumento de iones cargados positivamente. Así, el plasma está compuesto por electrones, iones, fotones, átomos y moléculas de gas en cualquier estado de excitación (figura 1.5)⁶².

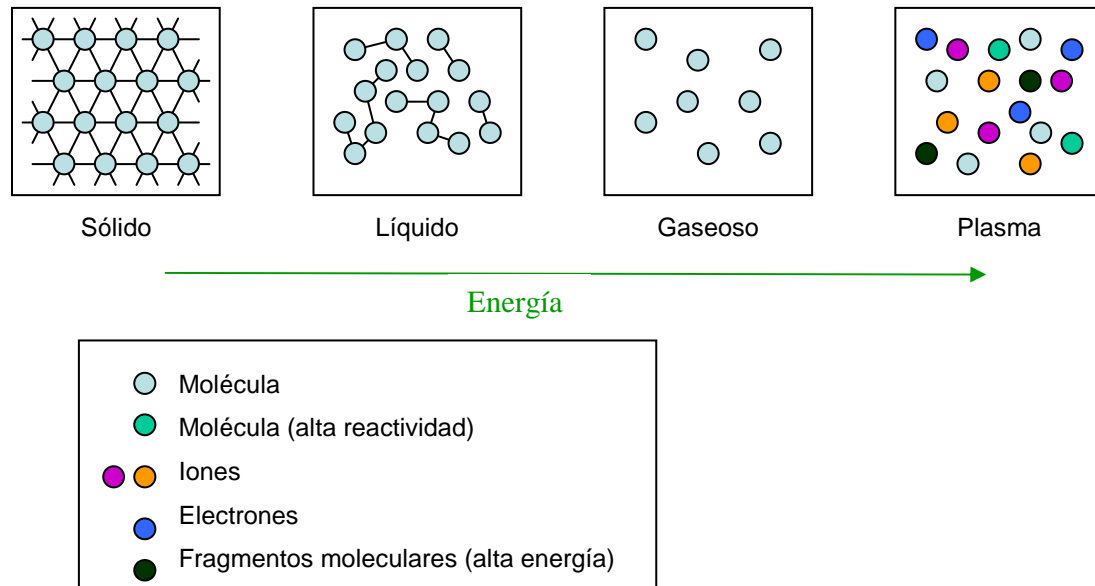


Figura 1.5. Esquema de la composición del plasma y su representación como cuarto estado de la materia.

Figure 1.5. Scheme of plasma composition and its illustration as the fourth state of matter.

La energía del plasma, al entrar en contacto con la superficie de cualquier material, se libera y se transmite sobre ella. El principio del proceso se basa en las interacciones entre las partículas del plasma y la superficie del material. Así, el material se ve envuelto en un bombardeo de partículas cargadas, que actúa físicamente y lo cambia químicamente⁴⁷. El efecto del plasma en un material dado se determina por la química de las reacciones que tienen lugar entre dicha superficie y las especies reactivas presentes en el plasma. A energías de exposición bajas, que son típicamente usadas para tratamientos superficiales, las interacciones sólo cambian la superficie del material; los efectos están confinados a una región cuya profundidad comprende varias capas moleculares y no cambian las propiedades intrínsecas del material. Los cambios superficiales resultantes dependen de la composición de la superficie y del gas empleado.

Dependiendo del tipo de energía suministrada y de la cantidad de energía transferida, la densidad electrónica y temperatura del plasma cambian⁶². Si se considera el equilibrio térmico de los componentes presentes en el plasma, este se puede clasificar en:

- Plasma frío (también conocido como plasma no térmico o de no equilibrio). Los electrones poseen altas temperaturas ($T_e = 10.000-100.000$ K) mientras que el resto de componentes (átomos, neutrones, iones) presentan temperaturas bajas ($T_h \approx 300-1.000$ K). La densidad electrónica es baja ($<10^{19} \text{ m}^{-3}$).
- Plasma caliente (también conocido como plasma térmico o de equilibrio). Todos los componentes que forman el plasma presentan temperaturas altas ($T_e = T_h \approx 10.000$ K) y se encuentran aproximadamente en equilibrio termodinámico. La densidad electrónica es elevada ($10^{21}-10^{26} \text{ m}^{-3}$).

En función de la frecuencia de descarga (o modo de excitación), las fuentes de plasma pueden ser de:

- Baja frecuencia (*Low frequency*, LF). Engloba todas las fuentes de descarga de frecuencia inferior a 1 MHz. Típicamente son fuentes de 40 kHz. Pueden operar con corriente directa (*Direct Current*, DC) de ondas continuas (antorcha de plasma) o pulsadas (descargas de corona). O bien con corriente alterna (*Alternating Current*, AC), cuyos equipos más representativos son los de descarga de barrera dieléctrica (*Dielectric Barrier Discharge*, DBD).
- Radio frecuencia (*Radio frequency*, RF). Engloba las fuentes de descarga de frecuencia entre 1 MHz y 1 GHz. Típicamente se trata de fuentes de 13,56 MHz. Pueden operar con ondas continuas (plasmas de acoplamiento inductivo, *Inductively Coupled Plasmas*, ICP) o pulsadas.

El plasma también se puede clasificar en según la presión existente en la zona donde se genera⁶³:

- Plasma de baja presión (o de vacío). Se trata de plasmas fríos trabajando a baja presión de gas (0,1-10 Pa). Las fuentes de descarga utilizadas en sistemas de plasma de baja presión pueden ser de baja frecuencia, radiofrecuencia o microondas. Operan en discontinuo (o por cargas) y comportan un coste de inversión alto. Sin embargo, son sistemas que se controlan fácilmente, permiten realizar procesos de polimerización por plasma y la incorporación de partículas.

- Plasma atmosférico. Descargas eléctricas a presión atmosférica. Operan en continuo y poseen velocidades de tratamiento elevadas. No obstante, el área de tratamiento es relativamente pequeña y el consumo de gases es elevado.

El tratamiento por plasma genera acciones muy interesantes como la modificación superficial, sin cambios en las propiedades intrínsecas del material. Es una tecnología versátil, con un consumo mínimo de productos químicos así como de energía, ya que, por ejemplo, se eliminan las etapas de secado en procesos de polimerización. Además es un proceso en seco que no produce aguas residuales⁶².

En este trabajo se empleará el tratamiento con antorcha de plasma atmosférico de aire. El estudio de esta técnica ha aumentado notablemente en los últimos años ya que presenta importantes ventajas. Una densidad de energía relativamente alta permite un tratamiento completamente homogéneo, así como minimizar el tiempo de tratamiento y no requiere los elevados costes de un sistema de vacío. Por otro lado, su aplicación en un proceso continuo es fácil y permite elevadas velocidades de operación, así como el tratamiento de áreas relativamente extensas. Además no es tóxico, es seco y fácil de manejar, ha mostrado un gran potencial en la limpieza y modificación de propiedades superficiales de los materiales como la mojabilidad, la energía superficial y la adhesión⁶⁴.

1.5.1. Efecto del tratamiento de plasma atmosférico sobre superficies metálicas

Es común el uso de tratamientos químicos o desengrasado ultrasónico para la limpieza y activación de las aleaciones de aluminio. Sin embargo, estos procesos se llevan a cabo en baños con efectos perjudiciales para el medio ambiente. La tecnología de plasma permite tratar la superficie del material para conseguir los efectos de limpieza (desengrasado, eliminación de capas de óxido, descontaminación microbiológica) y activación superficial (mejorando las propiedades absorbentes y adhesivas) de una manera limpia y que cuida el medio ambiente. Este paso permite acondicionar las superficies para posteriores procesos de deposición, como la silanización.

El efecto de limpieza se debe al efecto mecánico de bombardeo de los iones del plasma en la superficie y a la interacción química de las partículas cargadas (electrones e iones), que están presentes en el flujo de plasma, con los elementos contaminantes, llevando a cabo la dispersión de los productos de reacción⁴⁷, como se muestra en la figura 1.6. Estos efectos

llevan a la formación de grupos polares que se traduce en un aumento de la energía superficial.

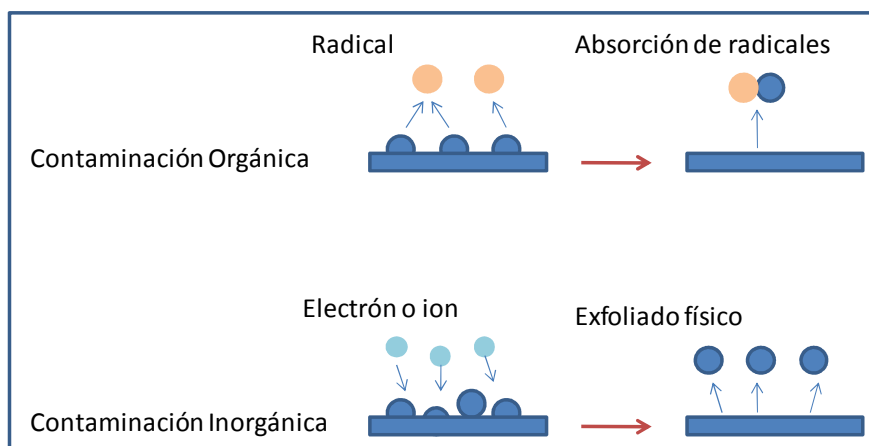


Figura 1.6. Efecto de limpieza del plasma sobre el sustrato metálico.

Figure 1.6. Cleaning effect of plasma on a metallic substrate.

No obstante, debe tenerse en cuenta que tras el tratamiento de plasma, al exponer la superficie a condiciones ambientales durante un periodo que dependerá de las características de las muestras, se produce una degradación superficial de la misma hasta alcanzarse unos valores de energía superficial cercanos a los iniciales. Las altas temperaturas, la humedad y la luz ultravioleta son factores perjudiciales que aceleran la degradación del tratamiento. Por ello, se recomienda la integración de los tratamientos superficiales mediante plasma en las líneas de producción a nivel industrial, siendo realizados inmediatamente antes de que se efectúe el proceso para el que se requiere el tratamiento.

1.6 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ C. Vargel. *Corrosion of aluminium*. Elsevier. Amsterdam, Holanda (2004).
- ² D. Susac, C.W. Leung, X. Sun, K.C. Wong, K.A.R. Mitchell. *Comparison of a chromic acid and BTSE final rinse applied to phosphate 2024-T3 aluminum alloy*. Surface and Coatings Technology 187 (2004) 216-224.
- ³ P.A. Schweitzer. *Paint and coatings. Applications and corrosion resistance*. CRC Press, Taylor & Francis Group. Florida, EE.UU. (2006).
- ⁴ S. Kalpakjian, S.R. Schmid. *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Pearson Education. Naucalpán de Juárez, México (2002).
- ⁵ C. Ferrer, V. Amigó. *Tecnología de materiales*. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España (2003).
- ⁶ J.R. Davis. *Corrosion of aluminium and aluminium alloys*. ASM International. Ohio, EE.UU. (1999).
- ⁷ A.O. Ita. *Paint pretreatments for aluminum*. Metal Finishing 108 (2010) 57-63.
- ⁸ J.R. Davis. *Aluminum and aluminum alloys*. ASM International. Materials Park, OH, EE.UU. (1993).
- ⁹ R.L. Twite, G.P. Bierwagen. *Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys*. Progress in Organic Coatings 33 (1998) 91-100.
- ¹⁰ O. Lunder, J.C. Walmsley, P. Mack, K. Nisacnioglu. *Formation and characteristics of a chromate conversion coating on AA6060 aluminium*. Corrosion Science 47 (2005) 1604-1624.
- ¹¹ H. Bhatt, A. Manavbasi, D. Rosenquist. *Trivalent chromium for enhanced corrosion protection on aluminum surfaces*. Metal Finishing 107 (2009) 31-37.
- ¹² S. Paul. *Surface coatings. Science and technology*. John Wiley & Sons. Chichester, Inglaterra (1986).

- ¹³ S.M. Cohen. *Review: Replacements for chromium pretreatments on aluminum*. Corrosion 51 (1995) 71-78.
- ¹⁴ A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, J.M. Sánchez-Amaya. *Alternativas al cromo en la industria del acabado superficial del aluminio*. Revista de Metalurgia 37 (2001) 49-62.
- ¹⁵ J.O. Nriagu, E. Nieboer. *Chromium in de natural and human environments*. Wiley Series in Advanced Environmental Science and Technology, vol. 20. John Wiley and Sons. Nueva York, EE.UU. (1988).
- ¹⁶ G.V. Iyengar. *Nutritional chemistry of chromium*. Science of the Total Environment 86 (1989) 69-74.
- ¹⁷ R.A. Anderson. *Essentially of chromium in humans*. Science of the Total Environment 86 (1989) 75-81.
- ¹⁸ W.E. Rinehart. *Recapitulation*. Science of the Total Environment 86 (1989) 191-193.
- ¹⁹ K.C. Emregül, A.A. Aksüt. *The effect of sodium molybdate on the pitting corrosion of aluminum*. Corrosion Science 45 (2003) 2415–2433.
- ²⁰ S.A. Kulinich, A.S. Akhtar, P.C. Wong, K.C. Wong, K.A.R. Mitchell. *Growth of permanganate conversion coating on 2024-Al alloy*. Thin Solid Films 515 (2007) 8386-8392.
- ²¹ H. Guan, R.G. Buchheit. *Corrosion protection of aluminum alloy 2014-T3 by vanadate conversion coatings*. Corrosion 60 (2004) 284-296.
- ²² N.I. Sax. *Dangerous properties of industrial materials*. 5ª edición. Van Nostrand Reinhold. Nueva York, EE.UU. (1980).
- ²³ E. Almeida, T.C. Diamantino, M.O. Figueiredo, C. Sa. *Oxidising alternative species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part 1-A morphological and chemical study*. Surface and Coatings Technology 106 (1998) 8-17.

- ²⁴ A.A.O. Magalhaes, I.C.P. Margarit, O.R. Mattos. *Molybdate conversion coatings on zinc surfaces*. Journal of Electroanalytical Chemistry 572 (2004) 433–440.
- ²⁵ C. Monticelli, G. Brunoro, A. Frignani, G. TrabANELLI. *Evaluation of corrosion-inhibitors by electrochemical noise-analysis*. Journal of Electrochemical Society 139 (1992) 706-711.
- ²⁶ R.R. Wiggle. *The effectiveness of automotive engine coolant inhibitors for aluminium*. Materials Performance 20 (1981) 13-24.
- ²⁷ C.B. Breslin, G. Treacy, W.M. Carroll. *Studies on the passivation of aluminum in chromate and molybdate solutions*. Corrosion Science 36 (1994) 1143-1154.
- ²⁸ J.H. Nordlien, J.C. Walmsley, H. Østerberg, K. Nisancioglu. *Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium*. Surface and Coatings Technology 153 (2002) 72–78.
- ²⁹ A.M. Pereira, G. Pimenta, B.D. Dunn. *Assessment of chemical conversion coatings for the protection of aluminium alloys. A comparison of alodine 1200 with chromium-free conversion coatings*. ESA STM-276. February 2008.
- ³⁰ T.J. Haley. *Pulmonary toxicity of stable and radioactive lanthanides*. Health Physics 61 (1991) 809-820.
- ³¹ B.R.W. Hinton. *Corrosion inhibition with rare earth metal salts*. Journal of Alloys and Compounds 180 (1992) 15-25.
- ³² A. Hughes, K.J. Nelson, R.J. Taylor, B.R.W. Hinton, M.J. Henderson, L. Wilson, S.A. Nugent. International Patent Application N° PCT/AU94/00539.
- ³³ M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos. *Advanced generation of green conversion coatings for aluminium alloys*. Applied Surface Science 238 (2004) 278-208.
- ³⁴ A. Decroly, J.P. Petitjean. *Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys*. Surface and Coatings Technology 194 (2005) 1–9.

- ³⁵ A. Franquet, C. Le Pen, H. Terryn, J. Vereecken. *Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium*. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1245-1255.
- ³⁶ E.P. Plueddemann. *Adhesion aspects of polymeric coatings*. K.L. Mittal (Ed.), VSP. Nueva York, EE.UU. (1983).
- ³⁷ I. De Graeve, J. Vereecken, A. Franquet, T. Van Schaftingen, H. Terryn. *Silane coating of metal substrates: complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties*. *Progress in Organic Coatings* 59 (2007) 224-229.
- ³⁸ E.P. Plueddemann. *Silane Coupling Agents*. Plenum Press (2^a edición). Nueva York, EE.UU. (1991).
- ³⁹ W.J. van Ooij, D. Zhu. *Electrochemical impedance spectroscopy of bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide films on 2024-T3 Al alloy substrates*. *Corrosion* 57 (2001) 413-427.
- ⁴⁰ D. Zhu, W.J. van Ooij. *Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection*. *Corrosion Science* 45 (2003) 2177-2197.
- ⁴¹ C.M. Bertelsen, F.J. Boerio. *Linking mechanical properties of silanes to their chemical structure an analytical study of γ -GPS solutions and films*. *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 239-246.
- ⁴² J. Hu, L. Liu, J. Zhang, C. Cao. *Effects of electrodeposition potential on the corrosion properties of bis-1,2-[triethoxysilyl]ethane films on aluminium alloy*. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3944-3949.
- ⁴³ A. Frignani, F. Zucchi, G. Trabanelli, V. Grassi. *Protective action towards aluminium corrosion by silanes with a long aliphatic chain*. *Corrosion Science* 48 (2006) 2258-2273.
- ⁴⁴ D. Susac, X. Sun, K.A.R. Mitchell. *Adsorption of BTSE and γ -APS organosilanes on different microstructural regions of 2024-T3 aluminum alloy*. *Applied Surface Science* 207 (2003) 40-50.

- ⁴⁵ A. Rattana, J.D. Hermes, M.L. Abel, L.F. Watts. *The interaction of a commercial dry film adhesive with aluminium and organosilane treated aluminium surfaces: a study by XPS and ToF-SIMS*. International Journal of Adhesion and Adhesives 22 (2002) 205-218.
- ⁴⁶ M. Pantoja, F. Velasco, D. Broekema, J. Abenojar, J.C. del Real. *The influence of pH on the hydrolysis of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, analyzed by FT-IR and the silanization of electrogalvanized steel*. Journal of Adhesion Science and Technology 24 (2010) 1131-1143.
- ⁴⁷ W. Polini, L. Sorrentino. *Adhesion of protective coating on a surface of aluminium alloy treated by air cold plasma*. International Journal of Adhesion and Adhesives 27 (2007) 1-8.
- ⁴⁸ M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, G.E. Thompson. *Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers*. Progress in Organic Coatings 57 (2006) 307–313.
- ⁴⁹ D.J. Oostendorp, G.L. Bertrand, J.O. Stoffer. *Kinetics and mechanism of the hydrolysis and alcoholysis of alkoxysilanes*. Journal of Adhesion Science and Technology 6 (1992) 171-191.
- ⁵⁰ B. Arkles, J.R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Mehta. *Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution*. Journal of Adhesion Science and Technology 6 (1992) 193-206.
- ⁵¹ K.-H. Kuo, W.-Y. Chiu, K.-H. Hsieh. *Synthesis of UV-curable silane-coupling agent as an adhesion promoter*. Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 941-945.
- ⁵² A.M. Beccaria, L. Chiaruttini. *The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions*. Corrosion Science 41 (1999) 885-899.
- ⁵³ M. Kono, X. Sun, R. Li, K.C. Wong, K.A.R. Mitchell. *Characterization of aluminum surfaces after different pre-treatments and exposure to silane coupling agents*. Surface Review and Letters 8 (2001) 43-50.

- ⁵⁴ A. Franquet, M. Biesemans, R. Willem, H. Terryn, J. Vereecken. *Multinuclear 1D- and 2D-NMR study of the hydrolysis and condensation of bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane*. Journal of Adhesion Science and Technology 18 (2004) 765-778.
- ⁵⁵ A. Franquet, M. Biesemans, H. Terryn, R. Willem, J. Vereecken. *Study of the interaction of hydrolysed silane solutions with pre-treated aluminium substrates*. Surface and Interface Analysis 38 (2006) 172-175.
- ⁵⁶ C.J. Mitchell, G. Uang, J.J. Senkevich. *Adhesion aspects of poly(p-xylylene) to SiO₂ surfaces using γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane*. Journal of Adhesion Science and Technology 20 (2006) 1637-1647.
- ⁵⁷ W.J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi. *Corrosion protection properties of organofunctional silanes – An overview*. Tsinghua Science and Technology 10 (2005) 639-664.
- ⁵⁸ M.L. Abel, J.F. Watts, R.P. Digby. *The influence of process parameters on the interfacial chemistry of gamma-GPS on aluminium*. Journal of Adhesion 80 (2004) 291-312.
- ⁵⁹ K.L. Mittal. *Silanes and Other Coupling Agents*, Volume 5. Leiden, Holanda (2009).
- ⁶⁰ J. Kim, P.C. Wong, K.C. Wong, R.N.S. Sodhi, K.A.R. Mitchell. *Adsorption of BTSE and γ -GPS organosilanes on different microstructural regions of 7075-T6 aluminum alloy*. Applied Surface Science 253 (2007) 3133-3143.
- ⁶¹ J.P. Matinlinna, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu. *The effect of three silane coupling agents and their blends with a cross-linker silane on bonding a bis-GMA resin to silicized titanium (a novel silane system)*. Journal of Dentistry 34 (2006) 740-746.
- ⁶² L. Bautista, L. Crespo, M. de la Varga. *Tecnología de Plasma*. Boletín SusChem España nº12 (2008) 11-22.
- ⁶³ C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince. *Atmospheric pressure plasmas: A review*. Spectrochimica Acta Part B 61 (2006) 2-30.

⁶⁴ M. Jariyaboon, P. Møller, R.E. Dunin-Borkowski, S.-I. In, I. Chorkendorff, R. Ambat. *The effect of atmospheric corona treatment on AA1050 aluminium*. Corrosion Science 52 (2010) 2155–2163.

Capítulo 2

Objetivos y esquema de la tesis

2.1. OBJETIVOS

La legislación emergente sobre temas medioambientales y la elaboración de normas industriales en dicha materia (norma ISO 14000 de gestión ambiental) está obligando al sector industrial a efectuar cambios drásticos en sus sistemas de producción y en su filosofía de trabajo. Hoy en día, la viabilidad de cualquier iniciativa industrial pasa necesariamente por la evaluación del impacto ambiental sobre el entorno. De esta forma, las iniciativas de I+D existentes, tanto a nivel nacional como internacional, tratan de fomentar el desarrollo de proyectos orientados a la sustitución de métodos y productos químicos con fuerte impacto medioambiental por otros menos agresivos.

El uso del cromatado en el tratamiento superficial de aleaciones metálicas y concretamente en el pretratamiento al lacado de aluminio, se está viendo afectado por las restricciones al uso del Cr^{6+} debido a los problemas medioambientales y de salud que lleva asociado. Así, en los últimos años se ha desarrollado una intensa actividad investigadora orientada a la búsqueda de alternativas no contaminantes, empleándose diferentes sustancias cuya efectividad parece que está ahora dando sus frutos, aunque todavía presentan problemas.

Existen en la actualidad productos comerciales que pretenden sustituir a las conversiones de cromo hexavalente empleando nuevas tecnologías no dañinas para el medioambiente y que han sido aceptadas por QUALICOAT (*Association of Quality Control in the Lacquering, Painting and Coating Technology Industry*), cuyos requisitos de aceptación son los que se van a tomar como referencia en este trabajo. QUALICOAT es una organización cuyo cometido es mantener y promover la calidad de los recubrimientos en el aluminio y sus aleaciones con aplicaciones arquitectónicas. Establece unas especificaciones técnicas sobre los procesos, productos y ensayos que se deben utilizar y realizar en las plantas de recubrimientos. Así los compradores del producto final, el aluminio recubierto, estarán seguros de recibir un producto de alta calidad.

Se encuentran aceptadas principalmente conversiones basadas en el uso de zirconio y titanio. Henkel ha desarrollado varios productos empleando estos elementos como el Alodine 4830/31 que tiene una composición de ácido fluorozircónico y poliacrílico, el Alodine 400, que es una conversión con base de titanio, o el Alodine 5200, con zirconato

organometálico. Otras empresas también han sacado al mercado productos basados en el uso de compuestos de zirconio, como es el caso de SurTec con SurTec 641, Alufinish con Alfipas 7815 o Atotech con Interlox 5705.

Se pueden encontrar también conversiones que emplean Cr^{3+} para el pretratamiento al lacado de aluminio como el Alodine 5992 de Henkel, el SurTec 651 de SurTec o el Interlox 338 de Atotech. Existen otro tipo de conversiones menos habituales que utilizan una emulsión acuosa polimérica (*Lugavan FDC* de BASF).

Al tratarse de productos ácidos, requieren unas ciertas medidas de transporte, estando determinados como líquidos corrosivos, ácidos, inorgánicos. En la mayoría de los casos es necesario el uso en planta de contenedores especiales de acero inoxidable o PVC duro para estas conversiones, como en el caso del Alodine 4830/31 o el Alodine 400. Por otro lado, las alternativas propuestas no deben satisfacer completamente las expectativas industriales, ya que el uso del cromatado sigue siendo habitual en España y Europa.

Los silanos no tienen este tipo de restricciones, definiéndose como sustancias no peligrosas para su transporte en las fichas de datos de seguridad de los productos. Se vislumbran como una alternativa eficaz, aunque aún no es habitual encontrarlos en pretratamientos comerciales para el lacado de aluminio.

Los pretratamientos previos al pintado deben cumplir varias funciones. Han de proporcionar una unión efectiva y continua con el sustrato metálico mejorando la protección frente a la corrosión y proporcionando al mismo tiempo una superficie mojable para la aplicación de la pintura. Además deben presentar estabilidad química durante la vida en servicio de los productos pintados y mantener la integridad de la unión adhesiva entre pintura y metal base.

Por estas razones, el **objetivo principal** será estudiar la viabilidad del uso de silanos como alternativa al cromatado en el pretratamiento para el lacado del aluminio. Se presenta un estudio completo e integral de todo el proceso, desde la optimización de la disolución e hidrólisis del silano y de su deposición, hasta la compatibilidad con la pintura y su resistencia a ensayos mecánicos y de corrosión.

Este objetivo principal se puede desglosar en los siguientes **objetivos parciales**:

- Caracterización de las disoluciones de silano y optimización del proceso de hidrólisis, obteniendo la máxima formación de grupos silanol y minimizando al mismo tiempo los procesos de condensación.
- Determinación de las condiciones óptimas de deposición y curado de las capas de silano en términos de tiempo de inmersión y tiempo de curado en estufa.
- Propuesta y evaluación de sistemas de deposición alternativos a la inmersión para mejorar la distribución del silano sobre la superficie de aluminio: introducción del pretratamiento con antorcha de plasma atmosférico y aclarado de los sustratos tras la silanización por inmersión en agua desionizada.
- Determinación de las condiciones óptimas de aplicación del plasma atmosférico, evaluando las variaciones en la energía superficial del sustrato y el efecto en la química de la superficie.
- Caracterización de las capas de silano depositadas en las distintas condiciones propuestas: evaluación del comportamiento frente a corrosión, mojabilidad, entrecruzamiento y anclaje de la capa al sustrato.
- Pintado de los sistemas seleccionados y evaluación según las especificaciones QUALICOAT, realizando ensayos mecánicos y de corrosión.

2.2. ESQUEMA DE LA TESIS

A continuación se presenta un guión de los pasos que se seguirán para el desarrollo de estas Tesis Doctoral que se esquematiza en la figura 2.1.

- 1) Caracterización de las disoluciones de silano y optimización del proceso de hidrólisis. Para la preparación de las disoluciones se emplea agua desionizada a pH 4 a la que se añade el silano en una concentración del 1% en volumen.
 - En el caso del γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS), sólo se estudiará una disolución, sin contenido de alcohol, ya que este silano hidroliza fácilmente en agua desionizada: 1% de MPS en agua desionizada a pH 4.

- Para el caso del bis-1,2-(triethoxysilil)etano (BTSE), se estudiarán tres disoluciones con un contenido del 1% de silano y distintos contenidos de alcohol y agua desionizada: 93% de metanol y 6% de agua, 6% de metanol y 93% de agua, 99% de agua. Se pretende minimizar el contenido de alcohol en la disolución obteniendo un proceso de hidrólisis adecuado.
- 2) Una vez alcanzadas las condiciones óptimas de hidrólisis y elegida la disolución más adecuada en el caso del BTSE, se determinarán las condiciones óptimas de deposición y curado de las capas de silano. La silanización se lleva a cabo por inmersión. Se escogen dos posibles tiempos de inmersión de las muestras en las disoluciones de silano, 5 y 10 min, y dos tiempos de curado en estufa a 100 °C, 30 y 60 min.
 - 3) Lacado de los sustratos de aluminio silanizado para evaluar la idoneidad del proceso y si se produce alguna interacción no adecuada entre el silano y la pintura. Se realizan ensayos mecánicos siguiendo las especificaciones QUALICOAT para evaluar los sistemas pintados.

Se producen defectos visibles en los recubrimientos de pintura que se relacionan, mediante técnicas de microscopía, con una distribución heterogénea del silano. De este modo se proponen métodos de deposición alternativos a la inmersión para mejorar la distribución del silano sobre la superficie de aluminio y así eliminar los defectos en los sistemas pintados. Se introduce el pretratamiento con antorcha de plasma atmosférico, que aumenta la energía superficial y limpia la superficie, y el aclarado de las muestras silanizadas para eliminar un posible exceso de silano. Se evalúa de nuevo la distribución de las disoluciones de silano mediante microscopía electrónica de barrido.

- 4) Determinación de las condiciones de aplicación del plasma atmosférico óptimas en términos de velocidad de pasada de la antorcha sobre la superficie y distancia de la antorcha a la superficie.
- 5) Las capas de silano depositadas en las distintas condiciones se caracterizan estudiando su comportamiento frente a corrosión, mojabilidad y evaluación del entrecruzamiento y anclaje de la capa al sustrato.

- 6) Pintado de los sistemas silanizados seleccionados y evaluación según las especificaciones QUALICOAT de su comportamiento frente a ensayos mecánicos y de corrosión.

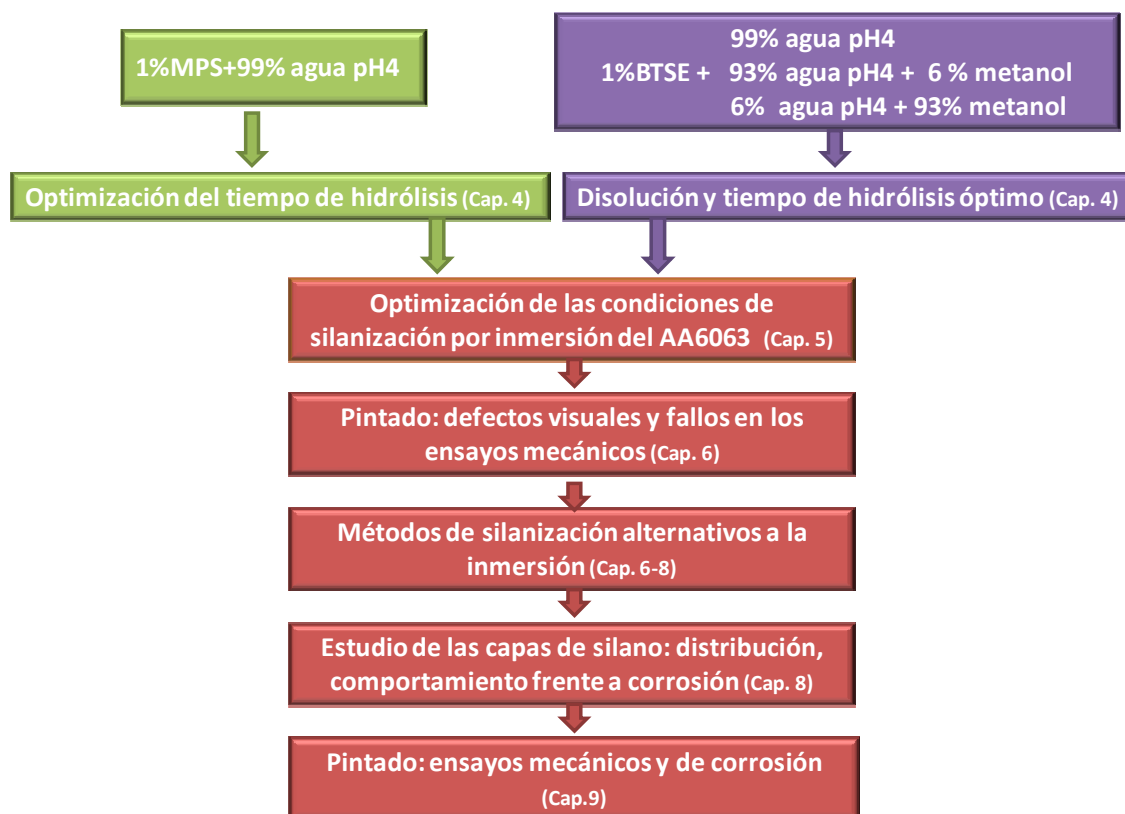


Figura 2.1. Esquema de la evolución de la Tesis Doctoral. Se indican los capítulos de la memoria donde se incluyen y discuten los resultados.

Figure 2.1. Scheme of the PhD Thesis. Chapters of the document where data are included and discussed are shown.

Capítulo 3

Materiales y técnicas experimentales

3.1 MATERIALES

3.1.1 Aluminio

El proceso de silanización y pintado se ha realizado sobre paneles de aluminio de la aleación AA 6063-T6 con medidas iniciales de 14 cm x 7 cm, cuya composición química se presenta en la tabla 3.1. Todas ellas han sido suministradas por la empresa Espan Color SL cumpliendo la norma ISO 1514¹.

Tabla 3.1. Composición química de Al 6063-T6.
Table 3.1. Chemical composition of Al 6063-T6 alloy.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
0,40	0,18	0,01	0,02	0,48	0,01	0,013	Resto

La serie 6000 contiene como elementos aleantes principales magnesio y silicio. Estos elementos mejoran las propiedades mecánicas y la facilidad para su mecanizado, confiriendo buena resistencia a la corrosión e idoneidad para los tratamientos superficiales. La letra T indica que el material ha sido tratado térmicamente para obtener un temple estable. Concretamente, T6 implica un enfriamiento en agua después de extruir y posterior envejecimiento artificial. La aleación 6063 se emplea en fabricación arquitectónica, marcos de ventanas y puertas, tuberías, conductores eléctricos y en mobiliario de aluminio.

Los paneles son desengrasados y decapados antes de ser silanizados por inmersión en una disolución acuosa al 3% de Alcid-92 (Alsan, Valencia, España) hasta eliminar 2 g/m² de la superficie de la aleación de aluminio. Alcid-92 es una disolución de base ácido sulfúrico con bajo contenido de sulfatos y exento de boratos.

El pretratamiento ácido empleado elimina de la superficie 2 g/m², produciendo un ligero aumento en la rugosidad del sistema, pero sin modificar sustancialmente su topografía. La rugosidad se ha medido en dos direcciones de la muestra, paralela y perpendicular al laminado empleando un rugosímetro Hommel Tester T8000 (Hommel-Etamic, Jena, Alemania). Los resultados obtenidos en una muestra sin decapar y una vez decapada se presentan en la tabla 3.2. En la figura 3.1 se comparan los perfiles de rugosidad obtenidos

en cada dirección respecto al laminado, antes y después del decapado, observándose que no hay variaciones significativas.

Tabla 3.2. Resultados de rugosidad para los perfiles obtenidos paralelos y perpendiculares al laminado del sustrato de aluminio antes y después de ser decapado. R_{\max} : rugosidad máxima.

R_z : promedio de la profundidad de la rugosidad. R_a : valor medio aritmético de rugosidad.

Table 3.2. Roughness results for measured profiles on aluminium substrates before and after etching, both parallel and normal to the rolling direction. R_{\max} : maximum roughness; R_z : mean roughness depth parameter; R_a : arithmetic mean roughness.

Muestra		R_{\max} (μm)	R_z (μm)	R_a (μm)
Paralelo	Sin decapar	1,09	0,80	0,13
	Decapada	2,38	1,64	0,24
Perpendicular	Sin decapar	1,93	1,55	0,28
	Decapada	2,40	1,95	0,35

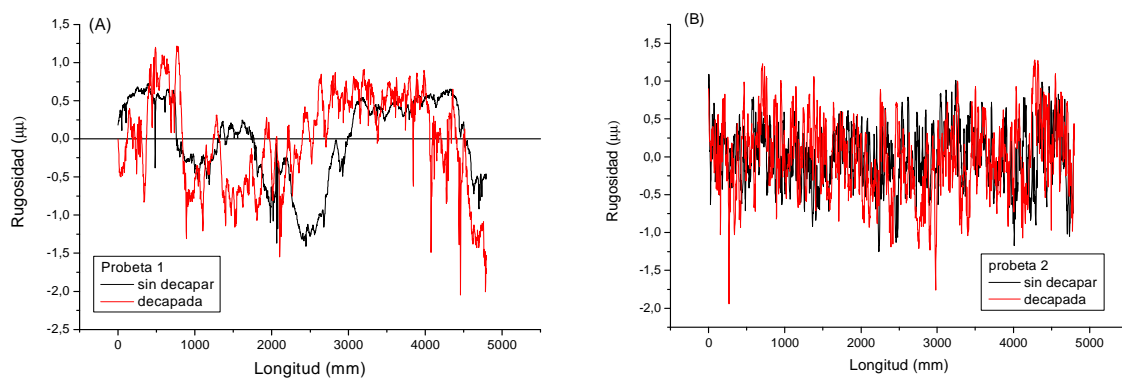


Figura 3.1. Perfiles de rugosidad paralelos (A) y perpendiculares (B) al laminado del sustrato de aluminio antes y después de ser decapado.

Figure 3.1. Roughness profiles, parallel (A) and normal (B) to the rolling direction of the aluminium substrate, before and after etching.

3.1.2 Silano

Se lleva a cabo la silanización de los paneles de aluminio siguiendo dos procedimientos:

- Tratamiento en un paso empleando una disolución acuosa del silano organofuncional γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS).
- Tratamiento en dos pasos. En primer lugar las muestras se silanizan en una disolución acuosa del silano dipodal bis-1,2-(triethoxysilil)etano (BTSE) y seguidamente se silanizan con una disolución del silano organofuncional MPS.

γ-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS)

El MPS es un alcoxisilano monofuncional con un átomo de silicio y tres grupos alcoxi. Su estructura se presenta en la figura 3.2. Ha sido suministrado por ABCR GmbH&Co KG (Karlsruhe, Alemania), con una pureza aproximadamente del 98%.

Los grupos alcoxi hidrolizables serán los responsables de la unión con el sustrato metálico, mientras que la parte organofuncional de la molécula es compatible con la pintura y proporcionará una buena unión con ésta.

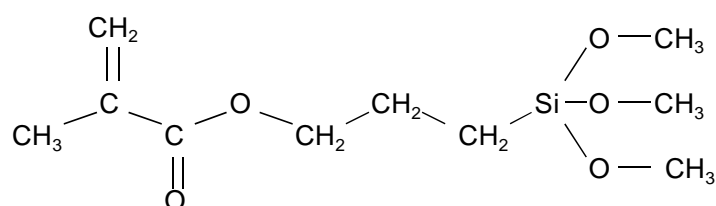


Figura 3.2. Estructura molecular del MPS.

Figure 3.2. Molecular structure of MPS.

bis-1,2-(triethoxisilil)etano (BTSE)

El BTSE (figura 3.3) es un silano dipodal (no organofuncional) que puede formar hasta seis grupos silanol, aumentando así la probabilidad de reacción con la superficie metálica. Es suministrado por ABCR GmbH&Co KG, con una pureza aproximada del 97%.

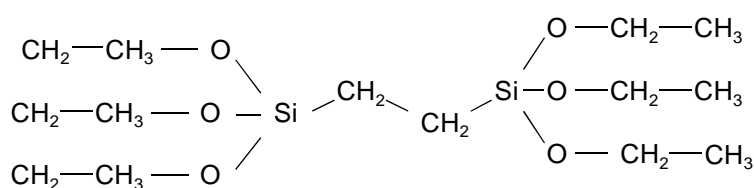


Figura 3.3. Estructura molecular del BTSE.

Figure 3.3. Molecular structure of BTSE.

El BTSE se emplea como silano de entrecruzamiento en combinación con silanos organofuncionales, mejorando significativamente la estabilidad hidrolítica y la adhesión con distintos materiales.

3.1.3 Pintura

Se trata de una pintura en polvo de tipo poliéster suministrada por Cubson (Humanes de Madrid, España), que se deposita electrostáticamente a temperatura ambiente y humedad relativa del 50% sobre los paneles silanizados. La polimerización se lleva a cabo a 185 °C durante 18 min.

3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.2.1 Equipo de tratamiento de plasma atmosférico

Se emplea un equipo de plasma atmosférico (Plasmatreat GmbH, Steinhagen, Alemania) para el tratamiento de los paneles de aluminio desnudos. El sistema opera a una frecuencia de 17 kHz y una tensión de descarga de 20 kV. Se utiliza una antorcha con boquilla rotatoria, que rota a 1900 rpm, a través de la cual el plasma es expelido. El plasma se genera dentro de la boquilla a una presión de trabajo de 2 bar. El gas empleado para la generación del plasma es aire.

El equipo permite variar la distancia entre la antorcha y el sustrato y posee una plataforma sobre la que se colocan las muestras para ser tratadas, cuya velocidad de movimiento está controlada electrónicamente. Esto permite variar tanto la distancia antorcha-sustrato, como la velocidad de pasada de la antorcha sobre el sustrato, optimizando así las condiciones de aplicación del plasma.

3.2.2 Espectroscopía infrarroja

Los espectros de infrarrojo se toman empleando un espectrofotómetro de transformada de Fourier (FTIR). El equipo (Tensor 27 de Bruker, Ettlingen, Alemania) ofrece una relación señal-ruido mejor que 8000:1 ($5,4 \cdot 10^{-5}$ de absorbancia del ruido).

Para las muestras líquidas se emplea la técnica de espectroscopía de reflectancia total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflectance*), mientras que para las muestras sólidas se utiliza la técnica de espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción (RAIR, *Reflection-Absorption Infrared Reflectance Spectroscopy*).

FTIR-ATR

El espectrofotómetro está equipado con un accesorio “*DuraSample Diamond*” formado por un diamante de 0,5 mm de diámetro embebido en un cristal de ZnSe. El haz de luz incide en los espejos que componen el sistema óptico y es acoplado al diamante sobre el que se encuentra la muestra, dando lugar a 9 reflexiones internas sobre ésta. Los espectros se registran con una resolución de 4 cm^{-1} desde 4000 a 600 cm^{-1} tomando 32 espectros por cada longitud de onda.

Los espectros finales son el resultado de la sustracción del espectro del disolvente al de la disolución acuosa de silano. En todos los casos el espectro *background* corresponde al espectro del aire para cada uno de los tiempos considerados.

FTIR-RAIR

Las muestras de aluminio, ya sean silanizadas o tratadas con plasma, se analizan por espectroscopía infrarroja empleando la técnica espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción (RAIR), más concretamente de reflectancia especular de ángulo rasante. El accesorio permite variar el ángulo de reflexión, que se fija en 80° . Los espectros se registran con una resolución de 4 cm^{-1} desde 4000 a 600 cm^{-1} tomando 128 espectros por cada longitud de onda.

En todos los casos se toma como referencia una muestra desnuda sin ser tratada, sobre la que se realiza el *background*.

3.2.3 Resonancia magnética nuclear

Se emplea un equipo Bruker Avance 500 MHz (Ettlingen, Alemania) de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para estudiar la evolución de las disoluciones de silano, operando a 500 MHz para $1\text{D-}^1\text{H}$. Las señales se referencian a las del disolvente que está en mayor proporción en cada caso.

Para el estudio de las disoluciones más heterogéneas se utiliza la técnica de HR/MAS (*High Resolution / Magic Angle Spinning*) en un equipo Bruker AMX 500 MHz (Ettlingen, Alemania), operando a una frecuencia de 500 MHz. En este equipo la muestra

gira rápidamente (2500 Hz), de modo que se homogeniza al tomar las medidas y por tanto aumenta la resolución de los espectros.

3.2.4 Ángulo de contacto

Las medidas de ángulo de contacto se realizan en un equipo de ángulo de contacto OCA 15 plus (Dataphysics, San José, EE.UU.). Las muestras se sitúan en una cámara isotérmica que posee el equipo cuya temperatura se mantendrá a 25 °C, previamente saturada, durante al menos 5 min, con el vapor del líquido que se va a emplear en la medida.

Los ángulos de contacto se determinan en una geometría donde la fuente de luz y el sensor se sitúan en lados opuestos de la gota. La medida se realiza mediante una cámara digital que recoge la imagen de la gota y un software que permite realizar un tratamiento informático de ésta. El software de análisis de imagen (SCA20) y un ordenador acoplado al equipo de ángulo de contacto permiten, además de tomar los valores de ángulo de contacto, calcular la energía superficial de los sustratos así como la tensión superficial de líquidos.

Los líquidos empleados varían dependiendo de las características de las muestras. La elección se realiza en función de su tensión superficial, que debe ser mayor que la de la superficie objeto de estudio. De este modo el líquido no moja completamente la superficie, formando una gota que se podrá detectar con el equipo de ángulo de contacto.

En todos los casos se realizan medidas con al menos tres de los siguientes líquidos: agua destilada, glicerol, 1,5-pentanodiol, diiodometano o 1,2,3-tribromopropano. Las gotas de estos líquidos (3 μ l) se depositan sobre la superficie a estudiar con una aguja micrométrica plana. Se depositan como mínimo 10 gotas sobre cada muestra, realizándose un promedio de todas ellas.

Para el cálculo de la energía superficial de los sustratos es necesario conocer la tensión superficial de los líquidos empleados para medir los ángulos de contacto. De modo que el primer paso es realizar las medidas de tensión superficial de dichos líquidos mediante el método de la gota pendiente.

Método de la gota pendiente

En el método de la gota pendiente se forma una gota del líquido que se quiere analizar al final de la aguja (figura 3.4). La forma de la gota se debe a la actuación de dos fuerzas: por un lado la gravitatoria, que alarga la gota, y por otro la tensión superficial, que sostiene la gota en forma esférica para minimizar la superficie. Este equilibrio de fuerzas se define matemática y exactamente con el modelo de Young-Laplace. Mediante el software del equipo, la gota puede ser fotografiada y su contorno analizado para determinar la tensión superficial. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.3.



Figura 3.4. Método de la gota pendiente.

Figure 3.4. Pendant drop method.

Tabla 3.3. Tensión superficial de los líquidos empleados.

Table 3.3. Surface tension of reference liquids.

Líquido	Tensión superficial (mN/m)	Componente dispersiva (mN/m)	Componente polar (mN/m)
Agua	$66,6 \pm 0,3$	$31,5 \pm 0,7$	$35,1 \pm 0,7$
Glicerol	$61,6 \pm 0,2$	$37,7 \pm 0,3$	$23,9 \pm 0,4$
Diiodometano	$47,5 \pm 0,2$	$42,2 \pm 0,6$	$5,2 \pm 0,6$
1,2,3-Tribromopropano	$44,2 \pm 0,1$	$36,1 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$
1,5-Pentanodiol	$42,3 \pm 0,1$	$38,6 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,4$

Método de la gota sésil

Para determinar los valores de ángulo de contacto sobre los sustratos se emplea el método de la gota sésil (figura 3.5). Las gotas se depositan sobre una superficie sólida, horizontal y lo más lisa posible, de modo que se establezca un equilibrio estable (dinámico o estático) y se realice una medida del ángulo de contacto en equilibrio.

Se emplea el método estático de medición en el que el tamaño de la gota no se altera durante la medida. Sin embargo, esto no significa que el ángulo de contacto permanezca siempre constante; las interacciones en la frontera superficial causan que el ángulo de

contacto varíe considerablemente con el tiempo. Por esto es conveniente realizar las medidas a tiempos constantes tomados desde la deposición de la gota. Así se determinan los ángulos de contacto de varios líquidos sobre la superficie de estudio y a partir de ellos la energía libre superficial de dicha superficie.

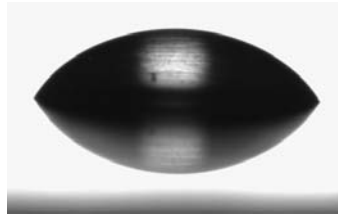


Figura 3.5. Método de la gota sésil.
Figure 3.5. Sessile drop method.

Cálculo de la energía libre superficial

Los valores de ángulo de contacto se emplean para calcular la energía superficial de los materiales siguiendo el método de Owens-Wendt-Rable-Kaelble (OWRK).

El ángulo de contacto que se produce al depositar una gota de un líquido sobre la superficie horizontal de un sólido es el ángulo que forman las interfases sólido-líquido y líquido-vapor.

Las tensiones superficiales son representadas vectorialmente y tangentes a su superficie. En este caso serán las siguientes² (figura 3.6):

γ_{lv} : tensión superficial del líquido.

γ_{sl} : energía libre superficial en la interfase líquido y el sólido.

γ_{sv} : energía libre superficial del sustrato.

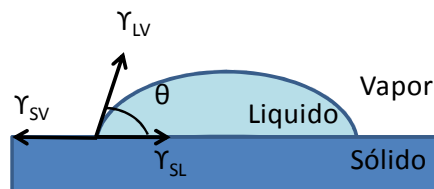


Figura 3.6. Tensiones superficiales en una gota de líquido depositada sobre un sólido.
Figure 3.6. Surface tension of a liquid drop on a solid substrate.

Durante el equilibrio se cumple la ecuación de Young, que relaciona las tensiones superficiales de la interfase³:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta \quad [\text{Ecuación 3.1}]$$

donde θ es el ángulo de contacto.

El término γ_{sv} hace referencia a la energía libre superficial del sustrato. Algunas veces, es menor que la energía libre superficial γ_s del sólido en vacío, pero en la mayoría de los casos esta pequeña diferencia se puede despreciar, por lo que la ecuación de Young, se conoce como:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos \theta \quad [\text{Ecuación 3.2}]$$

A partir de esta ecuación, es fácil calcular el ángulo de contacto:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_s - \gamma_{sl})}{\gamma_l} = \frac{\gamma_c}{\gamma_l} \quad [\text{Ecuación 3.3}]$$

donde γ_c es la energía superficial crítica.

Realmente, la superficie de un sólido antes del mojado presenta una interfase sólido-gas que es sustituida por una interfase sólido-líquido cuando se deposita una gota sobre ella. Se pueden dar entonces dos casos: que la energía superficial de la superficie mojada sea mayor que la de la superficie no mojada o que sea menor. Si la diferencia entre estas energías es positiva, el líquido tendrá tendencia a extenderse y el ángulo disminuirá. Un líquido mojará a un sólido si se cumple que la energía superficial del sólido es superior a la del líquido ($\gamma_s > \gamma_l$). Además, las diferencias entre ambas energías no deben ser muy importantes. Esto significa que el coseno del ángulo θ que presenta el líquido viene dado por el cociente entre la reducción de la energía superficial del sólido con el mojado, y la energía superficial del líquido que moja.

Dadas las características del material que se va a estudiar, se emplea el método de OWRK para el cálculo de energía superficial, aunque existen otros métodos que también se basan en la ecuación de Young y que permiten calcular la energía superficial.

El método de OWRK⁴ parte de la premisa de que la tensión superficial de cada fase puede ser dividida en una fracción polar y otra dispersa⁵:

$$\gamma_l = \gamma_l^P + \gamma_l^D \quad [\text{Ecuación 3.4}]$$

$$\gamma_s = \gamma_s^P + \gamma_s^D \quad [\text{Ecuación 3.5}]$$

De modo que, teniendo en cuenta la consideración de que la tensión superficial entre dos fases debe contener las fracciones polar y dispersa, se puede escribir:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_s^D \cdot \gamma_l^D} + \sqrt{\gamma_s^P \cdot \gamma_l^P} \right) \quad [\text{Ecuación 3.6}]$$

Combinando la ecuación 3.6 con la de Young (ecuación 3.2), obtenemos:

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^D}} = \sqrt{\gamma_s^P} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^P}{\gamma_l^D}} + \sqrt{\gamma_s^D} \quad [\text{Ecuación 3.7}]$$

En esta relación, cada uno de los términos está ordenado como en la ecuación de una recta ($y = mx + b$).

De modo que las componentes polar y dispersa de la energía libre superficial son obtenidas representando $\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^D}}$ frente a $\sqrt{\frac{\gamma_l^P}{\gamma_l^D}}$ y haciendo un ajuste lineal (figura 3.6), donde la pendiente es $\sqrt{\gamma_s^P}$ y, para $x = 0$, $y = \sqrt{\gamma_s^D}$

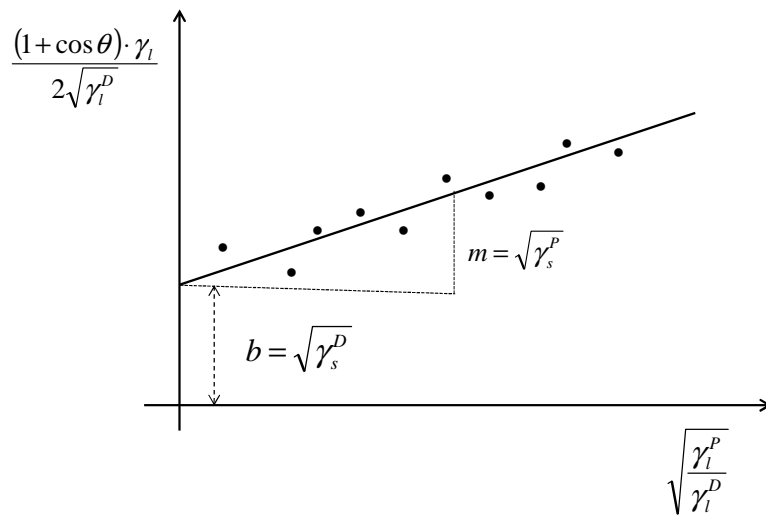


Figura 3.7. Representación gráfica del método OWRK.

Figure 3.7. OWRK method plot.

3.2.5 Microscopía electrónica de barrido

La distribución de las disoluciones silano sobre la superficie de las muestras de aluminio se evalúa empleando un microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) Philips XL-30 (FEI EUROPE, Eindhoven, Holanda).

Las muestras de aluminio silanizadas son recubiertas mediante *sputtering* con oro para proporcionar un medio conductor a los electrones y suficiente contraste en las micrografías. La energía del haz de electrones es de 15 kV.

El microscopio está equipado con un sistema de microanálisis por energía dispersiva de rayos-X (EDAX) que permite realizar análisis cualitativos y semicuantitativos de elementos en la superficie. Con este sistema se obtiene un espectro con los elementos químicos que componen la muestra.

3.2.6 Microscopía de fuerza atómica

La distribución del silano sobre la superficie de aluminio también se estudia por microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM) que permite tomar imágenes de topografía a escala micrométrica.

Las medidas de AFM (NanoScope IV, Digital Instrument, Mannheim, Alemania) se realizan en aire y a temperatura ambiente. Se emplea el modo de contacto intermitente (*tapping mode*) usando puntas de silicio MPP-11100 (TM Nanoprobe, Veeco, Mannheim, Alemania) cuya constante de fuerza es de 40 N/m.

3.2.7 Elipsometría espectroscópica infrarroja

La elipsometría espectroscópica infrarroja (*Infrared Spectroscopic Elipsometry*, IRSE) es una técnica de caracterización óptica que se basa en el cambio del estado de polarización de la luz que incide sobre un material. Permite determinar las constantes ópticas de los materiales y espesores de películas delgadas, que pueden ir desde 1 nm a 30 μm , así como rugosidades y anisotropías.

Las películas de silano formadas sobre el sustrato de aluminio tienen espesores muy bajos, con lo que esta técnica es ideal para poder determinarlos con precisión.

Se emplea un equipo Woollam M2000X (Lincoln, Nebraska, EE.UU.). El rango en el que se registra el espectro está comprendido entre números de onda entre 200 y 1000 nm y ángulos de incidencia de 60°, 65°, 70° y 75°. Se emplea como fuente de luz una lámpara de arco de Xe (FLS-300 75W).

El modelo empleado para simular los datos de la manera más próxima a los datos experimentales consiste en el uso de las relaciones de dispersión de Cauchy (ecuación matemática que se emplea para representar constantes ópticas de capas dieléctricas como silano, Zr/Ti, etc.) junto con la aproximación del medio efectivo (*Effective Medium Approximation*, EMA) constituida por una mezcla de dos capas y que se emplea frecuentemente para representar la rugosidad en la interfase. La rugosidad de la parte más superficial no tiene un efecto significativo en los modelos.

3.2.8 Ensayo electroquímico

Para la evaluación del comportamiento frente a corrosión de los sistemas silanizados se realiza un ensayo de corrosión localizada denominado técnica de barrido con electrodo vibrante (*Scanning Vibrating Electrode Technique*, SVET).

Esta técnica permite medir gradientes de tensión en la superficie del sustrato analizado. Es capaz de detectar la dirección del flujo de corriente y por tanto determinar si es anódica o catódica mostrando así la localización e intensidad de ánodos y cátodos en una superficie que se está corroyendo, proporcionando mapas de densidad de corriente.

Se realizan las medidas en un equipo SVET de Applicable Electronics (Forestdale, Massachusetts, EE.UU.). El electrodo vibrante es una fina aguja de platino recubierto con Parylène, dejando el metal expuesto sólo en el extremo, en el cual se deposita una esfera de platino con un diámetro aproximado de 20 μm . Las medidas se llevan a cabo con el electrodo vibrando en el plano perpendicular a la muestra con una amplitud de 20 μm . La distancia media del electrodo a la muestra es de 100 μm y el área escaneada es de aproximadamente 2 mm x 2 mm. Una calibración rutinaria convierte los potenciales medidos en densidades de corriente en la superficie que se está corroyendo.

Se toman registros inmediatos a la inmersión de la muestra en una disolución 0,1 M NaCl y cada hora hasta un total de 24 h de inmersión. La concentración del electrolito se escoge teniendo en cuenta que las capas analizadas están destinadas a ser utilizadas como

pretratamientos y por tanto, no van a mostrar una gran resistencia a la corrosión⁶. El uso de una disolución más concentrada puede dificultar la detección de determinados efectos ya que podría tener lugar un proceso de corrosión más severo.

Para el análisis de los mapas obtenidos se utiliza el programa de tratamiento de imagen Qgrid52.

3.2.9 Ensayos de piezas pintadas

Con el fin de evaluar el comportamiento de las muestras silanizadas al ser pintadas, se realizan ensayos mecánicos y de corrosión. La preparación, realización y evaluación de los ensayos se lleva a cabo según indican las normas UNE EN ISO, así como las especificaciones QUALICOAT⁷.

Se realizan ensayos de apariencia, brillo, espesor, adherencia por corte enrejado, indentación, embutición, plegado, impacto, rayado, adherencia por tracción, resistencia a atmósferas húmedas que contienen dióxido de azufre y cámara de niebla salina acética.

Apariencia

Según las especificaciones QUALICOAT, al observar la superficie con un ángulo oblicuo de 60° ninguno de los defectos que se enumeran a continuación debe ser visible desde una distancia de 3 m: excesiva rugosidad, ampollas, inclusiones, cráteres, picaduras, arañazos o cualquier otro defecto inaceptable. El recubrimiento debe tener una buena distribución del color y del brillo.

Brillo

Se deben seguir las indicaciones de la norma UNE EN ISO 2813⁸. El brillómetro consiste en una fuente de luz, una lente que dirige el haz de luz sobre la superficie a ensayar y un receptor con un lente, un diafragma y una célula fotoeléctrica para recibir el cono requerido de luz reflejada.

Es posible variar el ángulo con el que incide la luz. Según QUALICOAT se debe emplear una luz incidente de 60° respecto a la normal tomándose seis lecturas en áreas diferentes para cada panel ensayado. Para los recubrimientos de categoría 3, en los que se engloba el

tipo de pintura que se va a emplear, se requiere el siguiente resultado: $71 - 100 \pm 10$ unidades.

Espesor

El espesor del recubrimiento debe ser medido como mínimo en cinco áreas de cada muestra (aproximadamente de 1 cm^2), realizando de tres a cinco lecturas en cada una de dichas áreas. Ninguno de estos valores debe ser inferior en un 80% al mínimo especificado. Según QUALICOAT, para el tipo de pintura empleado, se requieren $60 \text{ }\mu\text{m}$.

La norma UNE EN ISO 2360⁹ es la que rige el procedimiento. El equipo de medida incluye una sonda con un generador de corrientes inducidas y un detector conectado a un sistema que es capaz de medir y visualizar las variaciones de la amplitud, indicándolas con una lectura directa del espesor del recubrimiento.

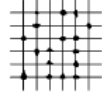
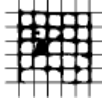

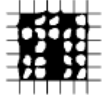
Adherencia por corte enrejado

Este ensayo permite evaluar la resistencia que ofrecen los recubrimientos de pintura al ser separados de sus sustratos cuando se realiza una red cuadrada de incisiones en el recubrimiento de modo que alcancen el sustrato.

Se emplea una herramienta de corte multicuchilla con seis bordes cortantes como se especifica en la norma UNE EN ISO 2409¹⁰, con una separación entre cuchillas de 2 mm. Se deben realizar las incisiones en cada dirección de una red cuadrada, se pasa una brocha suave y se aplica una cinta adhesiva, con fuerza adhesiva entre 6 y 10 N por cada 25 mm de anchura, con una anchura mínima de 50 mm. Transcurridos 5 min desde la aplicación de la cinta, se despega la misma tirando de su extremo suelto de modo uniforme, en un intervalo de tiempo comprendido entre 0,5 y 1 s y con un ángulo lo más cercano posible a 60° . El ensayo se lleva a cabo en, al menos, tres lugares diferentes de la probeta seleccionada. Si los resultados no coinciden, dando diferencias mayores de una unidad de clasificación, se repite el ensayo en otros tres lugares distintos. Se requiere que el resultado sea 0 dentro de la clasificación de la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Clasificación de los resultados del ensayo de corte por enrejado para seis incisiones paralelas.

Table 3.4. Classification of results from cross-cut test for six parallel cuts.

Clasificación	Aspecto de la superficie de la zona cuadrículada con presencia de descamación (ejemplo para 6 incisiones paralelas)
0	Los bordes de las incisiones son perfectamente lisos: ningún cuadrado del enrejado se ha desprendido
1	
2	
3	
4	
5	Se observa un grado de desprendimiento superior al de la clasificación 4

Indentación

La norma UNE EN ISO 2815¹¹ especifica las características del aparato de indentación así como el procedimiento de ensayo. Se toma una muestra representativa del producto a ensayar sobre la que se realiza el ensayo en cinco puntos diferentes. Se coloca el aparato de indentación sobre ésta manteniéndolo durante 30 ± 1 s y a continuación se mide la longitud de la huella creada.

A partir de la longitud de la huella obtenida se puede calcular la resistencia a la indentación (α_B) mediante la fórmula:

$$\alpha_B = \frac{100}{l} \quad [\text{Ecuación 3.8}]$$

Donde l es el valor de la longitud de la huella expresada en milímetros. Según QUALICOAT, se requiere un resultado mínimo de 80.

Embutición

Mediante el ensayo de embutición se evalúa la resistencia de un recubrimiento de pintura al cuarteamiento y/o despegue de un sustrato metálico cuando es sometido a una deformación gradual por embutición.

Se trata de un ensayo pasa / no pasa en el que se debe alcanzar una profundidad de embutición mínima de 5 mm antes de que el recubrimiento comience a cuartearse y/o despegarse⁷. El dispositivo de ensayo y sus características se especifican en la norma UNE EN ISO 1520¹². Se trata de un punzón esférico de 20 mm de diámetro que entra en contacto con la muestra y va avanzando, deformándola. El ensayo se lleva a cabo por duplicado (si los resultados difieren entre sí, deben realizarse ensayos adicionales).

Plegado

La norma UNE EN ISO 1519¹³ contiene las especificaciones para el dispositivo y la realización del ensayo de plegado. Este ensayo permite evaluar la resistencia de los recubrimientos de pintura al agrietamiento y/o desprendimiento del sustrato cuando se someten a un proceso de plegado sobre un mandril cilíndrico.

Se emplea un mandril de 5 mm tal y como especifica QUALICOAT. Se trata de un ensayo pasa / no pasa en el que el recubrimiento no debe mostrar ningún signo de agrietamiento o desprendimiento al ser observado a simple vista. El ensayo se realiza sobre dos paneles de ensayo diferentes. Si los resultados difieren entre sí, se deben realizar ensayos adicionales.

Impacto

En este ensayo se evalúa la resistencia de la pintura cuando se somete a una deformación provocada por la caída de una masa en condiciones normalizadas según señala la norma UNE EN ISO 6271-1¹⁴.

El impacto debe llevarse a cabo en la parte posterior de la muestra con un percutor esférico de 15,9 mm de diámetro y una energía de 2,5 N·m. Se requiere, según QUALICOAT, que el recubrimiento no presente ningún signo de agrietamiento o desprendimiento tras el ensayo. Se deben realizar un total de cinco caídas, considerándose

que el comportamiento del recubrimiento es satisfactorio si al menos cuatro de las posiciones ensayadas no presentan agrietamiento o desprendimiento del sustrato.

Rayado

Mediante este ensayo se evalúa la resistencia de la pintura relacionada con el rayado. Se emplea una aguja hemisférica dura de 1mm de diámetro que debe penetrar hasta el sustrato como indica la norma UNE EN ISO 1518¹⁵.

Se determina la carga mínima a la que el recubrimiento es atravesado, teniendo en cuenta que el aparato está diseñado para una carga máxima de 5 kg. Se debe realizar en al menos tres probetas, anotando el resultado más bajo de los tres obtenidos.

Ensayo de adherencia por tracción

Este ensayo permite evaluar la adherencia de la película de pintura mediante la medida del esfuerzo en tracción mínimo necesario para desprender o romper dicha película en la dirección perpendicular al sustrato.

El resultado viene influenciado no sólo por las propiedades mecánicas del sistema sometido a ensayo, sino también por la naturaleza y preparación del sustrato y el método y condiciones de aplicación de la pintura. Resulta de utilidad para comparar la adherencia de distintos recubrimientos y establecer clasificaciones relativas.

Según la norma UNE EN ISO 4626¹⁶, las sufrideras se pegan directamente a la superficie pintada y curada, utilizando un adhesivo, que en este caso será Loctite SuperGlue. Se realiza una incisión alrededor de la sufridera que llegue hasta el sustrato metálico. El conjunto es sometido a un ensayo de tracción controlado y se mide la fuerza requerida para romper la unión recubrimiento/sustrato.

Se evalúa la tensión de rotura y su naturaleza. La tensión de rotura (σ) para cada montaje viene dada por la fórmula:

$$\sigma = F/A \quad \text{[Ecuación 3.9]}$$

donde F es la fuerza de rotura y A el área de la sufridera.

Se debe especificar la naturaleza de la rotura. Se inspeccionan visualmente las superficies de fractura para establecer la naturaleza de la misma y se evalúa el tipo de fractura del modo siguiente:

- A Rotura cohesiva del sustrato.
- A/B Rotura adhesiva entre el sustrato y la primera capa.
- B Rotura cohesiva de la primera capa.
- Y Rotura cohesiva del adhesivo.
- Y/Z Rotura adhesiva entre el adhesivo y la sufridera.

Resistencia a atmósferas húmedas que contienen dióxido de azufre

Con este ensayo se pretende determinar la resistencia de la película de pintura a las atmósferas húmedas que contienen dióxido de azufre.

Para su realización se colocan las probetas que van a ser ensayadas en una cámara hermética, en cuya base se encuentra una cubeta estanca con un sistema de calentamiento del agua (norma UNE EN ISO 3231¹⁷). Se introducen $2 \pm 0,2$ l de agua en dicha cubeta, se cierra la cabina y se introducen 0,2 l de dióxido de azufre (SO₂). Después de introducir el gas, se aumenta la temperatura hasta 40 ± 3 °C, temperatura que se mantiene durante un periodo de 8 h. Finalizado este periodo, se desconecta el sistema calefactor y se abre la cabina. Transcurridas 16 h, se vuelve a comenzar el ensayo, realizándose un total de 24 ciclos.

Se realizan unas incisiones previas al ensayo sobre las muestras que deben tener forma de cruz, con un ancho de 1 mm y llegar hasta la base metálica¹⁸. Se requiere que una vez terminado el ensayo, la infiltración no exceda 1 mm en ambos lados de la incisión, no haya cambio de color o ampollamiento mayor de la clasificación 2 (S2) de acuerdo con la norma UNE EN ISO 4628-2 (figura 3.8)¹⁹.



Figura 3.8. Ampollamiento de clasificación 2 (S2).

Figure 3.8. Blistering classification 2 (S2).

Niebla salina acética

La norma UNE EN ISO 9227²⁰ especifica los aparatos, los reactivos y el método operativo que se debe utilizar en los ensayos de niebla salina acética que permiten evaluar la resistencia a la corrosión de materiales metálicos, con o sin recubrimiento de protección temporal o permanente.

Se prepara una disolución de cloruro sódico en agua destilada que tenga una conductividad igual o menor de $20 \mu\text{S}/\text{cm}$, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, para obtener una concentración de $50 \pm 5 \text{ g/l}$. Se le añade un volumen de ácido acético suficiente para que el pH esté comprendido entre 3,1 y 3,3.

Se realiza una incisión en forma de cruz de un 1 mm de ancho sobre las muestras, de modo que llegue hasta el sustrato¹⁸. Tras realizar el ensayo, que debe durar 1000 h, se someten las muestras a análisis. Se requiere, según QUALICOAT, que el ampollamiento no supere la clasificación 2 (S2) de acuerdo con la norma UNE EN ISO 4628-2¹⁹ (figura 3.8). Además, la infiltración máxima permitida en una incisión de 10 cm de longitud es de 16 mm^2 . Sin embargo, la longitud de una sola infiltración no puede superar los 4 mm.

Se realiza el ensayo sobre tres muestras, de modo que los resultados se clasifican según la escala mostrada en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Clasificación de los ensayos de niebla salina acética.

Table 3.5. Classification of results from acetic salt spray test.

	Nº muestras satisfactorias	Nº muestras no satisfactorias	Aprobación	Licencia
A	3	0	Satisfactoria	Satisfactoria
B	2	1	Satisfactoria	Satisfactoria con un comentario
C	1	2	No satisfactoria	Repetición del ensayo
D	0	3	No satisfactoria	No satisfactoria

3.3 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Norma UNE-EN ISO 1514. *Pinturas y barnices. Probetas normalizadas para ensayo*. (2004).
- ² A.M. Collieu, D.J. Powney. *Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales*. Editorial Reverté. Barcelona, España (1977).
- ³ D.E. Packham. *Handbook of Adhesion*. Longman Scientific and Technical. Harlow, Inglaterra (1992).
- ⁴ W. Brockmann, P. Geiß, J. Klingen, K.B. Schröder. *Adhesive bonding. Materials, applications and technology*. Wiley-VCH. Weinheim, Alemania (2009).
- ⁵ J. Comyn. *Adhesion science*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, Inglaterra (1997).
- ⁶ L.M. Palomino, P.H. Suegama, I.V. Aoki, M.F. Montemor, H.G. De Melo. *Electrochemical study of modified cerium–silane bi-layer on Al alloy 2024-T3*. Corrosion Science 51 (2009) 1238–1250.
- ⁷ *Specifications for a quality label for Paint, lacquer and powder coatings on aluminium for architectural applications*. 11th Edition. QUALICOAT. Zurich, Suiza (2006).
- ⁸ UNE EN ISO 2813. *Pinturas y barnices. Determinación del brillo especular de películas de pintura no metálicas a 20°, 60° y 85°*. (1999).
- ⁹ UNE EN ISO 2360. *Recubrimientos no conductores sobre materiales base conductores no magnéticos. Medición del espesor de recubrimiento. Método por corrientes inducidas sensibles a la variación de la amplitud*. (2004).
- ¹⁰ UNE EN ISO 2409. *Pinturas y barnices. Ensayo de corte por enrejado*. (2007).
- ¹¹ UNE EN ISO 2815. *Pinturas y barnices. Ensayo de indentación Buchholz*. (2004).
- ¹² UNE EN ISO 1520. *Pinturas y barnices. Ensayo de embutición*. (2007).

¹³ UNE EN ISO 1519. *Pinturas y barnices. Ensayo de plegado (mandril cilíndrico)*. (2002).

¹⁴ UNE EN ISO 6271-1. *Pinturas y barnices. Ensayos de deformación rápida (resistencia al impacto). Parte 1: Ensayo de caída de una masa con percutor de gran superficie*. (2004).

¹⁵ UNE EN ISO 1518. *Pinturas y barnices. Ensayo de rayado*. (2001)

¹⁶ UNE EN ISO 4624. *Pinturas y barnices. Ensayo de adherencia por tracción*. (2003)

¹⁷ UNE EN ISO 3231. *Pinturas y barnices. Determinación de la resistencia a atmósferas húmedas que contienen dióxido de azufre*. (1998).

¹⁸ UNE EN ISO 17872. *Pinturas y barnices. Líneas directrices para la realización de incisiones a través de los recubrimientos aplicados sobre probetas metálicas para realizar ensayos de corrosión*. (2007).

¹⁹ UNE EN ISO 4628-2. *Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 2: Evaluación del grado de ampollamiento*. (2003).

²⁰ UNE EN ISO 9227. *Ensayos de corrosión en atmósferas artificiales. Ensayos de niebla salina*. (2007).

Capítulo 4

Evolución de la hidrólisis de las disoluciones de silano

4.1 INTRODUCCIÓN

Los silanos son depositados sobre las superficies a partir de disoluciones acuosas, que también pueden contener alcoholes¹. En el caso de una superficie metálica, la adsorción del silano en la misma se produce por la reacción de los grupos silanol del silano hidrolizado con los hidroxilos de la superficie metálica, formándose enlaces Si-O-Me², como ya se explicó en el capítulo 1. Durante este proceso también tienen lugar reacciones de condensación que harán disminuir los grupos silanol y, por tanto, la efectividad de los enlaces.

Dado que la interacción entre la disolución de silano y el sustrato metálico depende directamente de los grupos silanol que contenga la disolución, se debe asegurar que la hidrólisis sea máxima (gran formación de grupos silanol), así como evitar la condensación^{3,4}. Estos factores serán decisivos en su comportamiento como promotores de la adhesión⁵.

La hidrólisis de los alcoxisilanos se ha estudiado ampliamente de un modo general, determinando las reacciones y procesos que tienen lugar así como los parámetros más influyentes (pH, concentración, relación agua-alcohol en la disolución)⁶⁻⁸, proceso del que ya se ha hablado en el capítulo 1.

Sin embargo, dado que cada silano tiene unas características que determinarán su comportamiento en el proceso de hidrólisis, se ha pretendido en este primer capítulo de contenido experimental, conseguir una completa caracterización y seguimiento de los procesos de hidrólisis del MPS y del BTSE, teniendo como objetivos principales la minimización del contenido de alcohol en la disolución, así como la concentración de silano.

En la tabla 4.1 se presenta un resumen de la bibliografía más significativa encontrada para la hidrólisis de los silanos en la que se puede observar que, en la mayor parte de los casos, el contenido en alcohol es siempre muy superior al contenido de agua en las disoluciones. A pesar de que es habitual el uso de disoluciones de silano con alto contenido en alcohol, debido a la hidrofobicidad de algunas de estas moléculas, este tipo de disoluciones no son

recomendables en procesos industriales por razones económicas, ya que encarecen el proceso, así como por los problemas ecológicos y de salud asociados⁹.

La mayor diferencia entre las disoluciones sin y con alcohol es que en las primeras la cantidad de especies condensadas es mayor. La ausencia de monómeros, aunque sugiera que la disolución es menos reactiva, es desde un punto de vista industrial un desarrollo positivo en términos de problemas de salud. Los monómeros deben ser absorbidos por organismos vivos, mientras que las especies condensadas no, haciendo que los recubrimientos basados en el uso de disoluciones acuosas de silano sean una tecnología ecológicamente aceptable⁹.

Por otro lado, el uso de alcohol en las disoluciones de silano ralentiza el proceso de hidrólisis. La elevada concentración de alcohol en la disolución puede invertir la dirección de la reacción de hidrólisis haciendo que el silano sea más estable¹⁰. Para el bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), en una concentración del 5% en agua/etanol en proporciones 5/90, la reacción de hidrólisis no se completa cuando se emplea etanol como solvente. De modo que la película de silano obtenida aún contiene una cantidad considerable de grupos éster no hidrolizados¹¹.

En el caso del MPS ocurre algo similar. Para una disolución de MPS al 10% en una mezcla de etanol/agua en proporciones 80/20, la velocidad de hidrólisis es muy lenta y a las 24 h se encuentra al 17%¹². Esto se debe al carácter hidrófobo del MPS y, principalmente, a la proporción de agua en el medio, ya que al aumentar su cantidad se acelera el proceso de hidrólisis.

Una de las condiciones primordiales para un correcto proceso de hidrólisis es la optimización del tiempo durante el cual la disolución debe estar hidrolizando, de modo que se favorezca la formación de grupos silanol.

La literatura relativa al estudio de la hidrólisis del BTSE en disolución suele limitarse a tiempos cortos y concentraciones de alcohol elevadas, encontrándose para el BTSE variaciones en el tiempo de hidrólisis entre 30 min y 2 días (tabla 4.1). Habitualmente se afirma que el BTSE debe ser hidrolizado durante al menos 24 h antes de ser depositado sobre metales para poder alcanzar la protección del sustrato deseada. Franquet et al. afirman que para una disolución de BTSE al 10%, en una mezcla de agua/etanol en proporciones 10/80, es a las 24 h de hidrólisis cuando se encuentra el mejor compromiso

entre alta hidrólisis y baja condensación de la disolución de silano. Están presentes al mismo tiempo moléculas completa y parcialmente hidrolizadas, con una baja cantidad de especies condensadas conteniendo grupos siloxano³. Sin embargo, otros investigadores indican que 30 min de hidrólisis son suficientes¹³, como se ve en la tabla 4.1.

Para el MPS la bibliografía es más uniforme, tomándose en la mayoría de los casos un tiempo de hidrólisis de 1 h como óptimo (tabla 4.1). Sin embargo, son escasos los estudios que caracterizan la evolución de la hidrólisis del MPS para poder hacer esta afirmación.

El tipo de molécula de silano empleada y su concentración tienen influencia en el proceso de hidrólisis. En la práctica, es muy recomendable aplicar los silanos organofuncionales en concentraciones en el rango de 0,2-2% en peso en disoluciones acuosas o mezclas de agua-alcohol¹⁴. Estas condiciones ofrecen varias ventajas: aumentan la solubilidad del silano en el medio, minimizan los procesos de condensación, proporcionan un mejor control del espesor de la película en la superficie y un recubrimiento más uniforme¹². El presente trabajo se centra en un uso próximo a la industria, de modo que será ideal conseguir un recubrimiento óptimo con una concentración del 1% que abarataría los costes de producción¹⁵. Esta concentración se ha mostrado adecuada para obtener recubrimientos tanto en disoluciones de BTSE^{16,17} como de MPS¹⁸.

En la mayoría de los protocolos de aplicación de los silanos se añade un catalizador que inicia la hidrólisis del alcoxisilano, pero este afecta también a las reacciones de condensación y determina las reacciones para la interacción con el sustrato. Para conseguir un control y reproducibilidad en la modificación superficial empleando silanos, es necesario controlar la velocidad y el camino de las reacciones que llevan a la formación y consumo de especies ricas en silanol⁶.

La hidrólisis de los alcoxisilanos tiene lugar en presencia de un catalizador tanto ácido como básico. Pero se debe tener en cuenta que los mismos factores que aceleran la hidrólisis de los alcoxisilanos, aceleran también la condensación de los grupos silanol. Las condiciones ácidas favorecen principalmente la formación de grupos silano, mientras que las básicas favorecen en mayor medida las reacciones de condensación, de modo que la velocidad de hidrólisis en condiciones ácidas es mayor que en condiciones básicas⁶.

La mayoría de los autores que estudian el comportamiento del silano BTSE toman un pH entre 4 y 4,5 como óptimo (tabla 4.1). Pu et al.¹⁰ fijan el pH en el rango de 4 a 5 y afirman que estas condiciones proporcionan el mejor compromiso entre la hidrólisis del silano y los procesos de condensación, y mejoran la estabilidad de la disolución. Cuando el valor del pH se encuentra entre 4,5 y 9, la condensación es muy rápida comparada con la hidrólisis, y los grupos Si-OH generados por el proceso de hidrólisis se consumirán inmediatamente por condensación. Sin embargo, a valores de pH próximos a 4,5, la velocidad de hidrólisis es mayor que la de condensación¹⁰.

Para el MPS tiene lugar un proceso similar. La hidrólisis tiene lugar a una velocidad mayor en disoluciones ácidas, concretamente a pH 4¹⁹. Beari et al.¹⁴ afirman que una disolución acuosa de MPS al 2% en condiciones ácidas (pH 4) alcanza una alta concentración de grupos silanol (88%) tras 1,5 h.

Brochier et al.¹⁵ estudian el proceso de hidrólisis del MPS en una disolución de agua y etanol en proporciones 20/80 con una concentración de silano del 10%, bajo condiciones ácidas, alcalinas y neutras. Encuentran que la velocidad de hidrólisis en condiciones neutras es muy lenta y confirman que en condiciones ácidas se favorece la hidrólisis, formándose grupos silanol bastante estables y disminuyendo la velocidad de condensación.

En todos los casos, se obtienen mejores resultados si el pH de la disolución es menor que el punto isoeléctrico (IEP) del sustrato²⁰. Para la aleación de aluminio AA 6063 se debe tener en cuenta que su IEP es 9,5²¹. La molécula de silano tendrá una mejor orientación molecular en la superficie del metal cuando el valor del pH de la disolución aplicada sea igual o menor que el IEP del óxido metálico. Para el óxido de cinc, cuyo IEP se encuentra en torno a 9,0, se dice que las moléculas de silano depositadas con un pH inferior a 9,0 se orientan sobre el sustrato con el grupo organofuncional dirigido hacia afuera respecto a la intercara silano-cinc²².

Tabla 4.1. Resumen bibliográfico sobre las condiciones de hidrólisis para distintos silanos.
 Table 4.1. Bibliographic summary of the hydrolysis conditions for different silanes.

Ref.	pH	Disolución de silano ⁱ	Proporciones (vol.)	t _{hidrol}
²³	4,5	BTSE/agua	1/99	1 h
⁴	4,5	BTSE/agua/metanol	0,1/0,1/99,8	24 h
²⁴	4	BTSE/agua/metanol	1/1/6	12 h
¹⁸	4,5	BTSE/agua/etanol	1/4,5/94,5	1 h
^{17,25}	4-4,5	BTSE/agua/metanol	1/6/93	5 h
²⁶	4,5	BTSE/agua/etanol	3/23,5/73,5	48 h
²⁷	5	BTSE/agua/metanol	4/6/90	1 h
²⁸	3,9	BTSE/agua/metanol	4/6/90	7 h
^{13,29}	4	BTSE/agua/etanol	4/48/48	30 min
³⁰	4,5	BTSE/agua/metanol	5/5/90	24 h
^{3,31}	4,5	BTSE/agua/metanol	10/10/80	24 h
³²	6	MPS/agua	0,5-5/99,5-95	1 h
¹⁸	4,5	MPS/agua/etanol	1/4,5/94,5	1 h
³³	4	MPS /agua/metanol	4/5,5/90,5	1 h
³⁴	4	MPS/agua/etanol	5/5/90	1 h
^{23,35-38}	4,5	GPS/agua	1/99	1 h
¹⁷	4,3	GPS/agua/metanol	1/6/93	5 h
³⁹	5-5,5	GPS/agua/metanol	10/80/10	48 h
²⁴	10	APS/agua	10/90	1 h
²⁸	3,9	APS/agua/metanol	4/6/90	7 h
⁴¹	7,5	APS/agua/metanol	5/5/90	4 h
^{11,40}	4	TESPT/agua/etanol	5/5/90	10 min
⁴¹	6,5	TESPT/agua/etanol	5/5/90	50 h
⁴²	7	BAS/agua/metanol	5/85/10	2 h
⁴³	4	VTES/etanol/agua	90/5/5	1 h

ⁱ Acrónimos:, GPS (glicidoxipropiltrimetoxisilano), APS (3-(trimetoxisilil)propilamina), TESPT (bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro), BAS (bis-(trietoxiamino)silano), VTES (viniltrimetoxisilano)

4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El MPS es un silano relativamente soluble en agua y la hidrólisis se produce en tiempos cortos en disoluciones acuosas ácidas, como se verá en este capítulo. Sin embargo, los silanos multifuncionales como el BTSE tienen, en general, una estabilidad limitada en agua. Por ello es necesario adicionar disolventes orgánicos en la preparación de las disoluciones de este tipo de silanos⁴⁴. Es interesante estudiar la posibilidad de emplear una disolución de BTSE que, conteniendo una cantidad pequeña de disolvente orgánico o no conteniéndolo, hidrolice correctamente, dando lugar a un buen compromiso entre hidrólisis y condensación.

Se estudia una disolución de MPS al 1% en volumen en agua desionizada a pH 4. El pH de la disolución se ajusta a 4 con ácido acético 1 M^{45,46}, previamente a la adición del silano. Los tiempos analizados están comprendidos entre el momento inicial, inmediatamente posterior a la preparación de la disolución (0 min), hasta un tiempo máximo de 150 min. Durante este periodo la disolución se mantendrá en agitación continua.

En el caso del BTSE se estudia la evolución de la hidrólisis de tres disoluciones de este con distintas concentraciones de agua y metanol. De este modo se puede observar la influencia del metanol en la cinética de la reacción a distintos tiempos de reacción y obtener las mejores condiciones para su hidrólisis.

Las tres disoluciones se preparan al 1% de concentración del silano, ajustando también en este caso el pH del agua a 4¹⁰. La *disolución 1* contiene un 6% de agua y un 93% de metanol. En la *disolución 2* se invierten las proporciones, conteniendo un 93% de agua y un 6% de metanol. Por último la *disolución 3* contendrá únicamente un 99% de agua. Se estudiaron desde el momento inicial, inmediatamente posterior a la preparación de la disolución (0 min), hasta 168 h (7 días).

Dada la homogeneidad de la disolución de MPS, la evolución de la hidrólisis se estudia por ATR. Sin embargo, en el caso del BTSE las medidas se realizan por RMN. Concretamente, se emplea 1D- ¹H-RMN para las *disoluciones 1* y *2*, mientras que para la *disolución 3* se emplea HR/MAS. Una vez determinados los tiempos de hidrólisis

óptimos se emplea la espectroscopía infrarroja ATR para estudiar el proceso de condensación.

Las técnicas de RMN han sido demostradas de gran utilidad para el estudio de otros silanos^{47,48}, principalmente de aquellos en los que la homogeneidad de la disolución es baja. En el equipo de RMN la muestra está girando constantemente durante toda la medida lo que favorece su homogenización. En HR/MAS la velocidad de giro es aún mayor, por ello se emplea para muestras muy poco homogéneas, como es el caso de la *disolución 3*.

Para las medidas en los equipos de RMN se emplean agua deuterada y metanol deuterado en la preparación de las disoluciones, de modo que se simplifiquen los espectros.

Todas las medidas se realizaron a 25 °C para prevenir posibles cambios en la hidrólisis y condensación de las disoluciones de silano, ya que los aumentos o disminuciones de temperatura pueden influir en la velocidad de hidrólisis así como en las reacciones de condensación⁴⁹.

En la figura 4.1 se presenta un esquema, a modo de resumen, de las disoluciones analizadas así como de las técnicas empleadas.

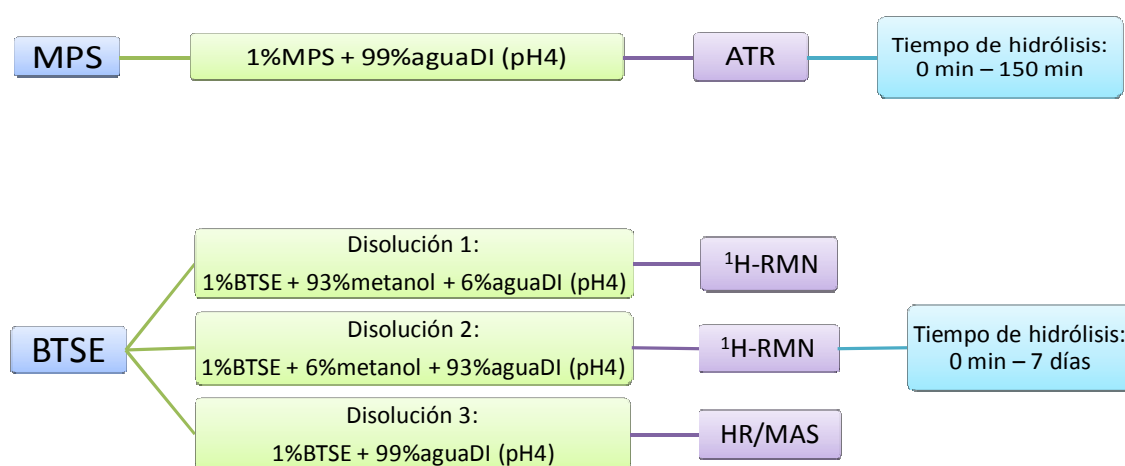


Figura 4.1. Disoluciones estudiadas y técnicas empleadas.

Figure 4.1. Studied solutions and techniques used in this work.

4.3 RESULTADOS

4.3.1 Disolución de MPS

ATR: caracterización del silano puro.

El espectro de ATR para el MPS puro se presenta en la figura 4.2, realizándose la asignación de las bandas (tabla 4.2) en función de su estructura molecular (figura 3.2).

Las bandas de absorción en torno a 2945 y 2841 cm^{-1} se asignan a las vibraciones elásticas de las uniones C-H de los grupos alcoxi y metoxi respectivamente³². Las bandas próximas a 1717 y 1638 cm^{-1} se asocian a las vibraciones elásticas de los grupos C=O y C=C^{32,50}.

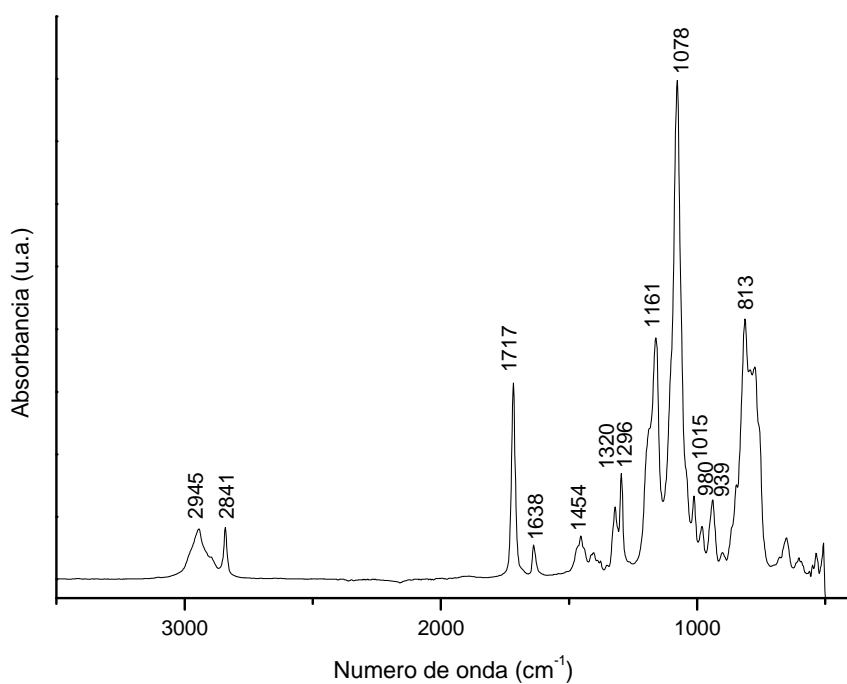


Figura 4.2. Espectro ATR del MPS puro.

Figure 4.2. ATR spectrum of pure MPS.

Tabla 4.2. Asignación de picos para el espectro ATR del MPS puro.
Table 4.2. Peak assignment of pure MPS ATR spectrum.

ν (cm ⁻¹)	Banda asignada
2945	C-H st (CH ₃)
2841	C-H st (O-CH ₃)
1717	C=O st
1638	C=C st
1454	CH ₂ δ
1320	C-O st asim (C-O-C)
1296	C-O st sim (C-O-C)
1161	CH ₃ δ
1078	Si-O-C st asim
1015	Si-O-Si δ
981	Si-O-Si δ
939	C=C-C=O
813	C=C-C=O

Las bandas a 1454 y 1161 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones de deformación de los enlaces C-H en las uniones CH₂ y CH₃^{30,51}. Las vibraciones elásticas asimétricas y simétricas del enlace C-O en las uniones C-O-C se asignan a las bandas a 1320 y 1296 cm⁻¹ respectivamente, mientras que las bandas a 939 y 813 cm⁻¹ se relacionan con las vibraciones C=C del grupo C=C-C=O⁵².

La banda a 1078 cm⁻¹ se atribuye a las vibraciones elásticas de las uniones Si-O-C, que deberá romperse durante el proceso de hidrólisis del MPS^{53,54}.

Por último, es destacable la presencia de la vibración del enlace Si-O-Si (1015 y 980 cm⁻¹)⁵² que indica que se ha producido una cierta condensación de las cadenas de silano, como consecuencia de los equilibrios que se mostraban en las reacciones 1.1 a 1.3.

La influencia del tiempo de hidrólisis en la disolución acuosa de MPS a pH 4 se estudia a partir de los espectros de ATR obtenidos para distintos tiempos de hidrólisis de la disolución. Estos espectros se muestran en la figura 4.3 para tiempos comprendidos entre 15 y 120 min.

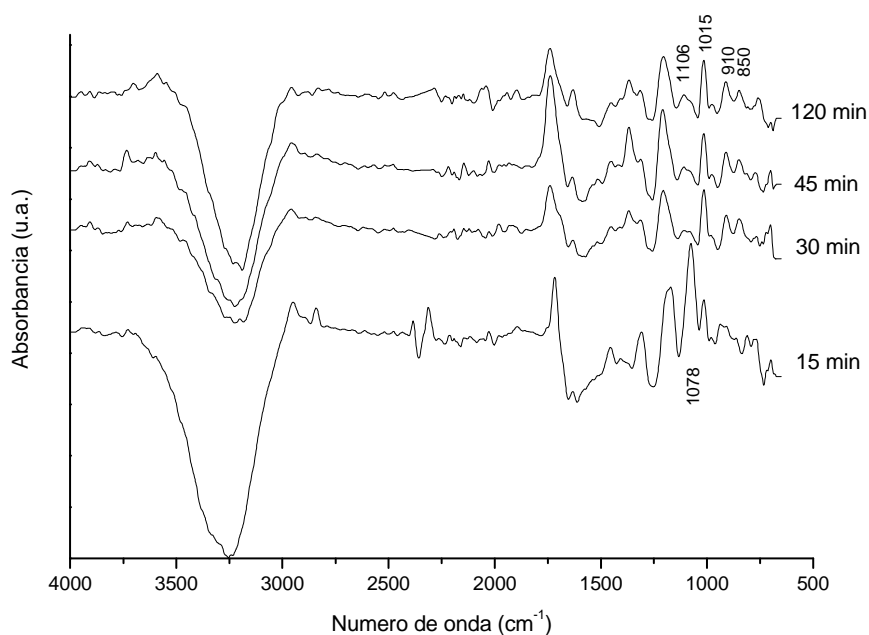


Figura 4.3. Espectro ATR de la disolución acuosa de MPS a pH 4 para diferentes tiempos de hidrólisis.

Figure 4.3. ATR spectra of MPS aqueous solution at pH 4, for different hydrolysis times.

El primer aspecto a destacar es que las bandas que aparecían en el silano puro (figura 4.2) y que no estaban relacionadas con el enlace hidrolizable (Si-O-C) de la molécula permanecen invariables, aunque la señal es menos intensa debido a que se trata de una disolución al 1%⁵⁵.

Sin embargo, sí se observan cambios importantes en las bandas relacionadas con la parte hidrolizable de la molécula. Así la banda situada a 2841 cm^{-1} , asociada al grupo metoxi, sólo aparece a 15 min de hidrólisis, mientras que a tiempos mayores tiende a desaparecer. Lo mismo ocurre con la vibración elástica asimétrica del Si-O-C, que aparecía a 1078 cm^{-1} . Puede verse con detalle en la figura 4.4 cómo la banda a 1078 cm^{-1} , que tiene una altura importante para 15 min de hidrólisis, se convierte en un hombro en el espectro de 30 min de hidrólisis, desapareciendo prácticamente a partir de ese momento. Paralelamente, comienzan a aparecer las bandas a 910 y 850 cm^{-1} y a crecer las bandas a 980 y 1015 cm^{-1} correspondientes a los modos de vibración del Si-OH y Si-O-Si respectivamente. Estas bandas se observan para tiempos de hidrólisis superiores a 15 min, a excepción de la banda a 1015 cm^{-1} que también se observaba a este tiempo e incluso para el silano puro (figura 4.2).

La banda a 1015 cm^{-1} , asignada a las uniones Si-O-Si, puede verse ensanchada por la

formación de metanol como producto de la reacción de hidrólisis, que tiene una banda característica en esta región.

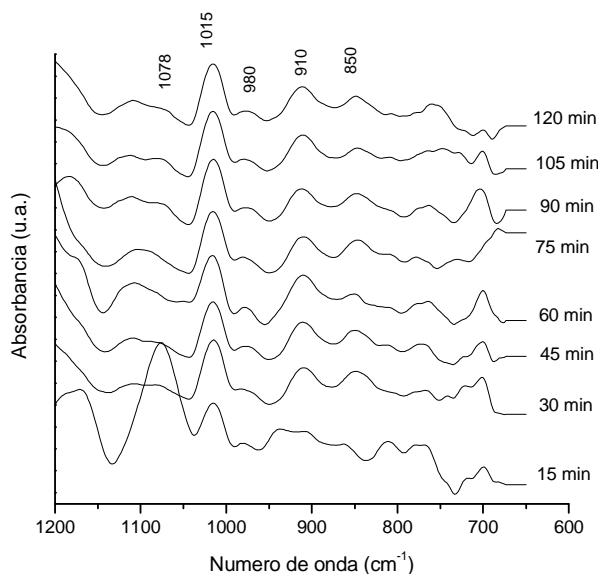


Figura 4.4. Detalle del espectro de ATR en la región 1200-650 cm^{-1} de la disolución acuosa de MPS a pH 4 para diferentes tiempos de hidrólisis.

Figure 4.4. 1200-650 cm^{-1} region of ATR spectra for MPS aqueous solutions, at pH 4, for different hydrolysis times.

4.3.2 Disolución de BTSE

La figura 4.5 muestra los espectros de RMN de la *disolución 1*, rica en metanol (1% de BTSE en una disolución al 93% de metanol y 6% de agua), para varios tiempos de hidrólisis. El espectro inicial (2 h de hidrólisis) muestra un cuartete-triplete a aproximadamente 3,80 ppm y 1,15 ppm asociados a los protones metileno y metilo, respectivamente, de los grupos etoxi de la molécula de BTSE⁴⁷, tal y como se presenta en la figura 3.3. También se observa un singlete a 0,70 ppm que corresponde a los enlaces Si-CH₂^{12,47}. El singlete a 3,30 ppm corresponde al metanol sin deuterar y no tendrá importancia práctica.

Hasta 48 h de hidrólisis no se observan cambios significativos en los espectros, apareciendo a partir de este momento el cuartete-triplete a 3,60 ppm y 1,10 ppm asociados a los protones metileno y metilo del etanol formado como producto de la reacción de hidrólisis (ecuación 1.1)^{3,4,12}.

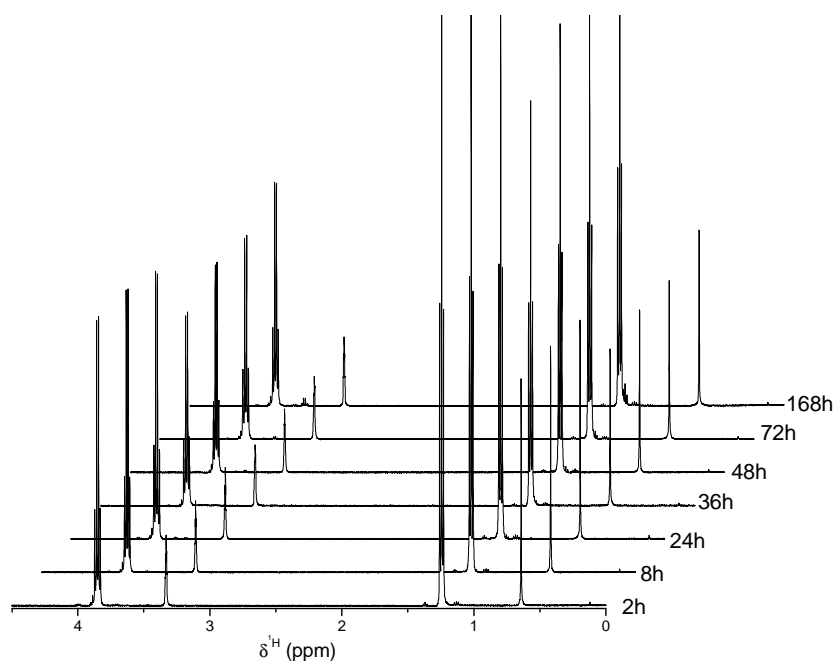


Figura 4.5. Espectro de RMN de la *disolución 1* para tiempos de hidrólisis comprendidos entre 2 h y 168 h.

Figure 4.5. *Solution 1* RMN spectra for 2 h to 168 h hydrolysis times.

En la figura 4.6, correspondiente al espectro de la *disolución 1* para 168 h de hidrólisis, se puede ver de una manera más clara la asignación de bandas así como la aparición de aquellas correspondientes a la formación de etanol.

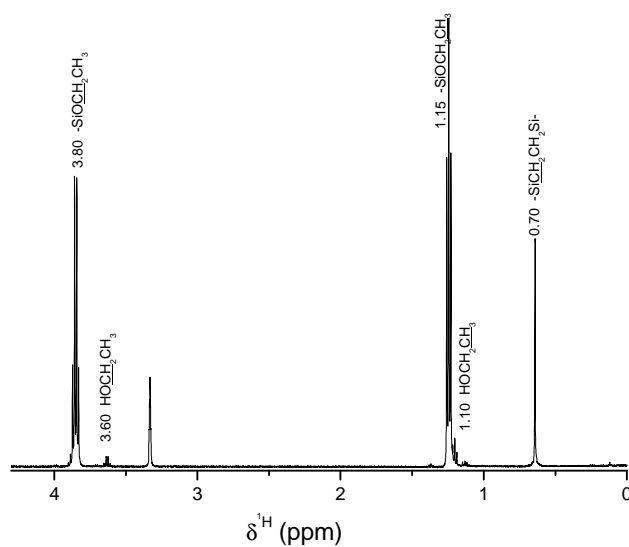


Figura 4.6. Espectro de RMN para la *disolución 1* tras un tiempo de hidrólisis de 168 h.

Figure 4.6. *Solution 1* RMN spectrum for 168 h of hydrolysis.

La evolución de los espectros de RMN en función del tiempo de hidrólisis para la *disolución 2* (1% BTSE en una disolución al 6% de metanol y 93% de agua) se muestran en la figura 4.7. Las resonancias de los grupos etoxi del BTSE (asignados al cuartete-triplete a 3,8 ppm y 1,15 ppm) disminuyen constantemente desde el momento en que comienza el estudio y desaparecen casi completamente después de 72 h de hidrólisis. Simultáneamente las señales de los protones del etanol (asignadas al cuartete-triplete a 3,60 ppm y 1,10 ppm) aumentan progresivamente.

A medida que aumenta el tiempo de hidrólisis, el singlete a 0,70 ppm comienza a disminuir hasta desaparecer a las 72 h. Simultáneamente aparece otro singlete a aproximadamente 0,60 ppm. Estos singletes están relacionados con la simetría de la molécula.

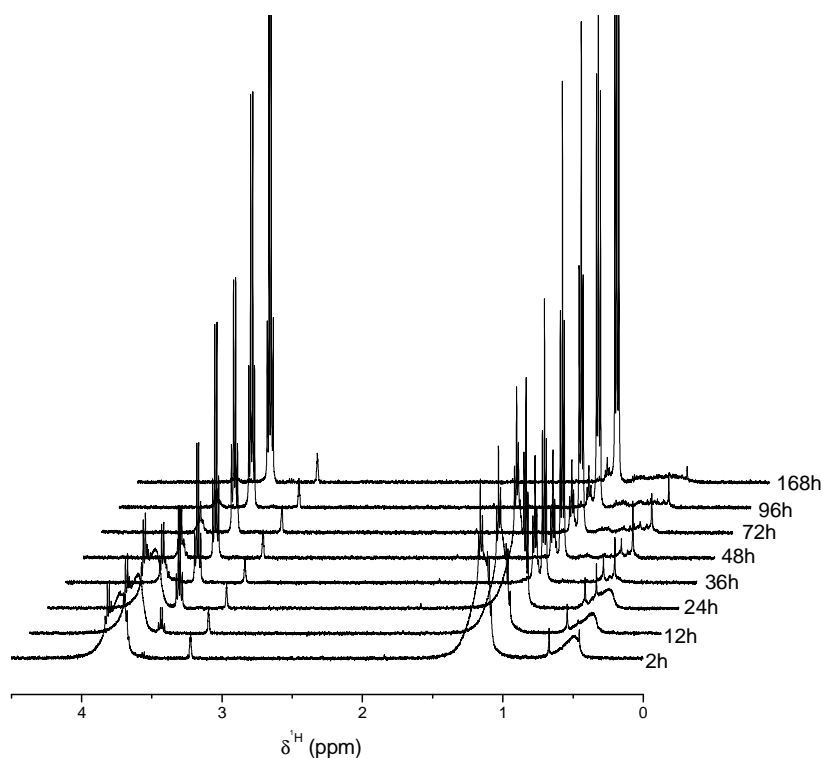


Figura 4.7. Espectros de RMN para la *disolución 2* a tiempos de hidrólisis comprendidos entre 2 h y 168 h.

Figure 4.7. *Solution 2* RMN spectra for 2 h to 168 h hydrolysis times.

Los espectros obtenidos para la *disolución 3* (figura 4.8), que contiene un 1% de BTSE en 99% de agua, son muy similares a los de la *disolución 2*. Desde un primer momento se observa la formación de etanol. Las señales aumentan en intensidad con el tiempo de

hidrólisis estabilizándose a partir de los 3 días, no produciéndose cambios significativos desde ese momento y hasta el final del ensayo.

El singlete a 0,70 ppm disminuye en intensidad con el tiempo de hidrólisis, desapareciendo tras 48 h. Simultáneamente, aparece un singlete a 0,60 ppm.

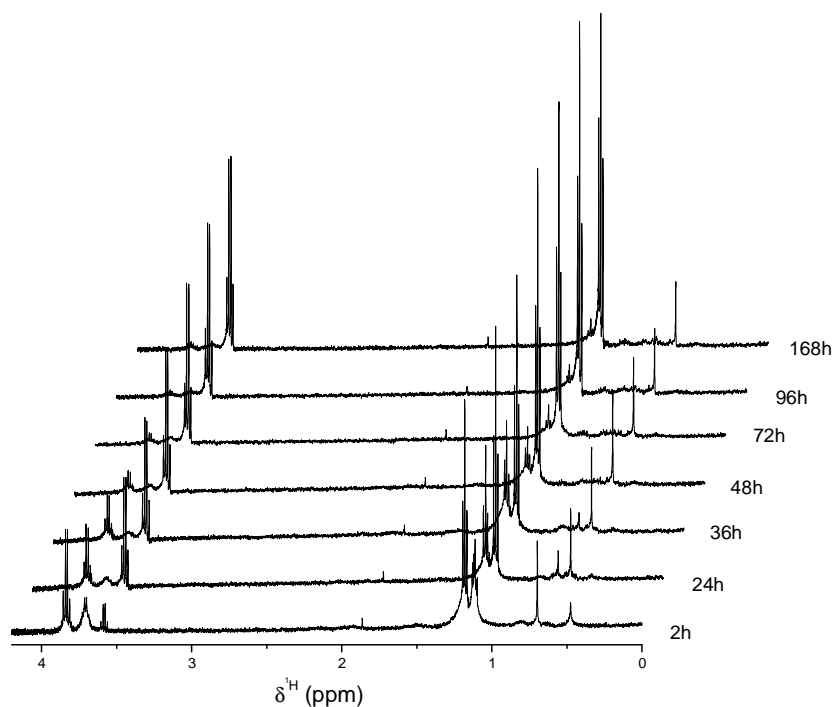


Figura 4.8. Espectros de RMN para la *disolución 3* a tiempos de hidrólisis comprendidos entre 2 h y 168 h.

Figure 4.8. *Solution 3* RMN spectra for 2h to 168h hydrolysis times.

La integración de las señales de los espectros proporciona la concentración de los diferentes tipos de protones presentes en la disolución. Dichas concentraciones han sido expresadas como porcentaje del contenido total de protones en la disolución inicial⁴⁹. La variación de concentración de los protones metílicos de los grupos etoxi en la molécula de silano (sin hidrolizar) junto con la variación de los protones metílicos del etanol (producto de la reacción) con el tiempo de hidrólisis para las distintas disoluciones se muestran en la figura 4.9. En los espectros de la *disolución 2* y *disolución 3* se integrará a partir del momento en el que los espectros se resuelven, es decir a partir de las 36 h de hidrólisis.

En todos los casos se produce un aumento de los protones metílicos del etanol, aunque para el caso de la *disolución 1* no es notable. Sin embargo para la *disolución 2* y la *disolución 3* el aumento es significativo, así como lo es la disminución de los protones

metálicos de los grupos etoxi de la molécula de BTSE que tiene lugar simultáneamente. Hasta 72 h de hidrólisis, los cambios que se producen en las concentraciones son acentuados, siendo más estables a partir de este momento. Además se puede ver como para ambas disoluciones los valores que se obtienen para cada tiempo de hidrólisis son muy similares.

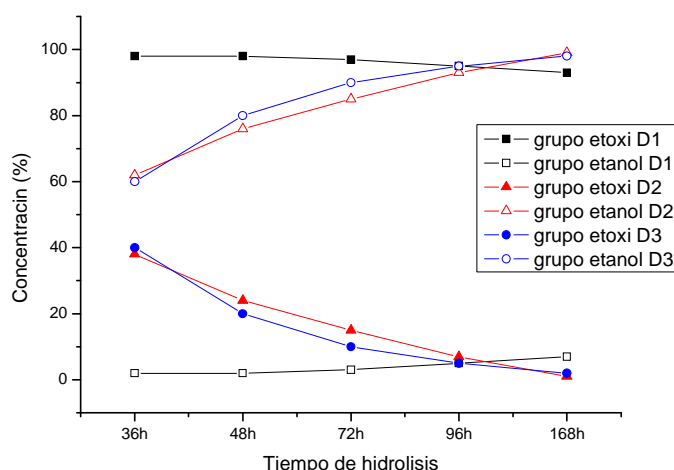


Figura 4.9. Evolución de la concentración de grupos etoxi y etanol en las disoluciones de estudio.

Figure 4.9. Progress of ethoxy and ethanol groups concentrations in the studied solutions.

Las *disoluciones 2 y 3*, en las que se producen variaciones notables en el proceso de hidrólisis, se estudian mediante ATR para tiempos entre 24 y 72 h. En primer lugar, se analiza el silano puro, cuyo espectro se presenta en la figura 4.10. La asignación de las bandas principales (tabla 4.3) de este espectro se realiza en función de la estructura molecular del BTSE (figura 3.3).

Las bandas en torno a 2973 y 2927 cm^{-1} se asignan a las vibraciones elásticas asimétricas en las uniones C-H en los grupos metilo (CH_3) y metileno (CH_2) respectivamente⁵⁶, mientras que la banda en torno a 2884 cm^{-1} se corresponde con las vibraciones simétricas²⁴.

Dada la simetría de la molécula, el enlace C-C no presenta absorción vibracional. Sólo los modos de vibración de los grupos Si-O-C, Si- CH_2 y O- CH_2CH_3 generan absorción¹⁰, cuyas bandas suelen ubicarse en el rango de $1230 - 800\text{ cm}^{-1}$ ⁵⁷.

El pico a 1442 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de deformación de los enlaces C-O en las uniones Si-O-C. Las vibraciones de deformación asimétricas de los enlaces C-H se asocian a la banda 1389 cm^{-1} , mientras que la vibración de deformación CH_2 *wag* se asigna a la banda a 1294 cm^{-1} ²⁴.

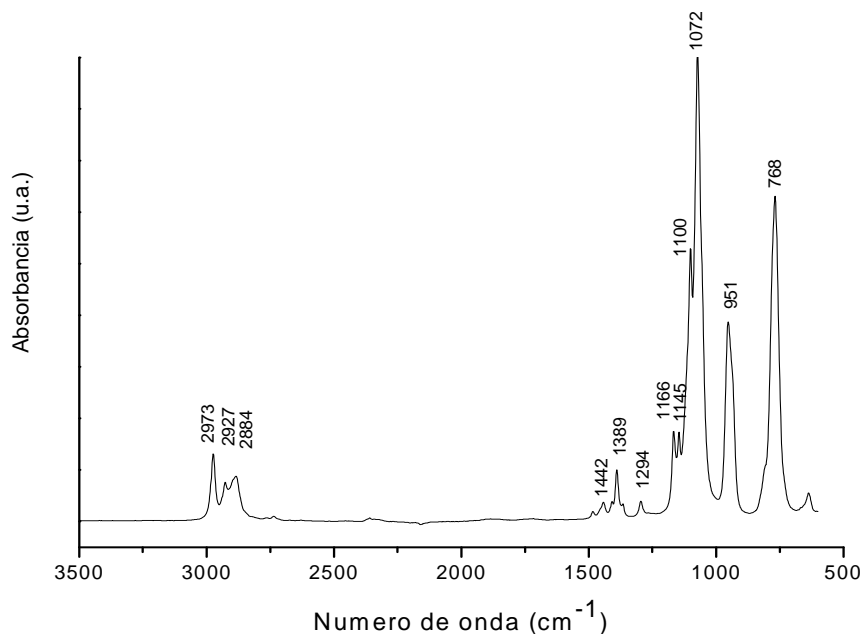


Figura 4.10. Espectro ATR del BTSE puro.

Figure 4.10. ATR spectrum of pure BTSE.

Tabla 4.3. Asignación de las bandas para el espectro ATR del BTSE puro.

Table 4.3. Band assignment for pure BTSE ATR spectrum.

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Banda asignada
2973	CH_3 asym. st.
2927	CH_2 asym. st.
2884	CH_2 ó CH_3 sym. st.
1442	C-O δ (Si-O-C)
1389	C-H δ
1294	CH_2 <i>wag</i>
1166	O- C_2H_5 <i>wag</i>
1145	Si- CH_2 - CH_2 -Si
1100	Si-O-C asym. st.
1072	Si-O-C sym. st.
951	Si-O-C <i>scissoring</i>
768	C-H δ fuera del plano

Las bandas a 1166 y 1145 cm^{-1} se atribuyen a la vibración *rocking* de los grupos etoxi y al enlace Si-CH₂-CH₂-Si respectivamente. Los picos a 1100 y 1072 cm^{-1} se relacionan con las vibraciones elásticas asimétricas y simétricas respectivamente del enlace Si-O-C²⁴.

Por último, el pico a 951 cm^{-1} se atribuye a la vibración *scissoring* de los enlaces Si-O-C y la banda a 768 cm^{-1} se asigna a la vibración por deformación del enlace C-H fuera del plano de la molécula¹⁰.

En la figura 4.11 se sigue la evolución de la hidrólisis de la *disolución 2* para tiempos de reacción de 24, 48 y 72 h. Se selecciona la región entre 1230 y 700 cm^{-1} , ya que es donde absorben principalmente los modos de vibración de los grupos Si-O-C, Si-CH₂ y O-CH₂CH₃, así como los Si-O-Si, y será por tanto en la que se produzcan los cambios más significativos.

Es destacable la desaparición de las bandas a 1072 y 1100 cm^{-1} relacionadas con los enlaces Si-O-C, que deben romperse como parte del proceso de hidrólisis, para los tres tiempos estudiados. Sin embargo, las bandas a 1166 y 1145 cm^{-1} aún se pueden observar para el espectro a 24 h.

Como resultado del proceso se forman grupos silanol (Si-OH) que dan lugar a la aparición de una banda a 920 cm^{-1} y otra a 830 cm^{-1} ⁶. Además se forma etanol como producto de la reacción de hidrólisis, que tiene bandas de absorción características a 1090, 1049 y 880 cm^{-1} ¹⁰. Estas bandas se pueden observar en los tres espectros representados del silano hidrolizado.

La desaparición de los picos a 1166 y 1145 cm^{-1} da paso a la aparición de una banda en torno a 1150 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones elásticas asimétricas de los enlaces Si-O-Si. También se observan dos bandas, a 998 y 1015 cm^{-1} , que se asocian a dichos enlaces Si-O-Si⁴¹.

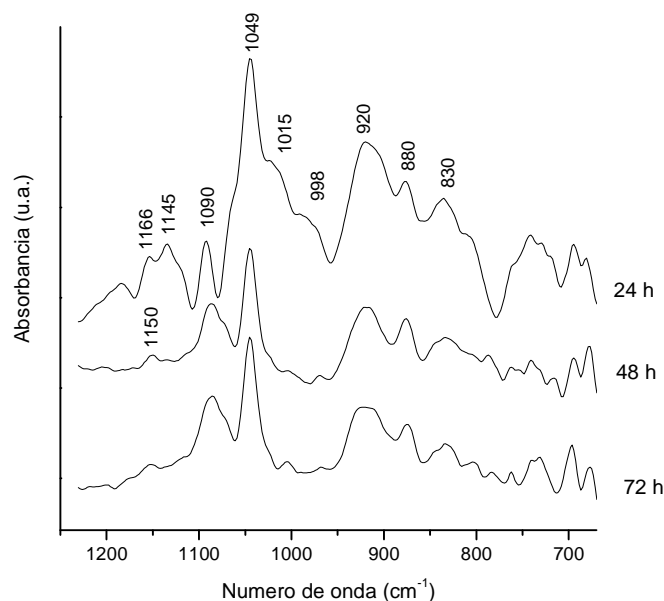


Figura 4.11. Espectros ATR de la *disolución 2* tras tiempos de hidrólisis de 24, 48 y 72 h.

Figure 4.11. ATR spectra of *solution 2* after 24, 48 and 72 h of hydrolysis.

Para la *disolución 3*, el espectro a 24 h (figura 4.12) conserva mayor similitud con el del silano puro que los obtenidos para los otros dos tiempos de hidrólisis (48 y 72 h). Siguen observándose las bandas a 1166 y 1145 cm^{-1} correspondientes a los enlaces Si-O-C. Además, en la región entre 1115 y 1060 cm^{-1} el espectro sigue conservando picos característicos del BTSE puro, pero se produce un desplazamiento de las bandas a mayor número de onda. Para este tiempo también siguen observándose los picos a 951 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones *scissoring* de los enlaces Si-O-C, y a 768 cm^{-1} , característica de las deformaciones de los enlaces C-H fuera del plano. Por otro lado, comienzan a aparecer las bandas características del proceso de silanización: las bandas a 920 y 830 cm^{-1} , que se atribuyen a los grupos silanol (Si-OH), así como los picos característicos del etanol formado como producto de hidrólisis (880 y 1049 cm^{-1}).

Al aumentar el tiempo de hidrólisis se producen cambios notables en los espectros de infrarrojo respecto al de 24 h. Los picos a 1166 y 1145 cm^{-1} desaparecen, dando lugar a la formación de una pequeña banda en torno a 1150 cm^{-1} característica las vibraciones elásticas asimétricas de los enlaces Si-O-Si²⁴, como ocurría en la *disolución 2*. También se produce la desaparición total de los picos a 1100 y 1072 cm^{-1} haciéndose más clara la presencia de la banda a 1090 cm^{-1} correspondiente al etanol formado como producto de hidrólisis. Los picos característicos del etanol siguen observándose también a 1049 y 880 cm^{-1} .

No se producen variaciones significativas en la banda correspondiente a los enlaces Si-OH, pero sí desaparece el hombro correspondiente a las deformaciones *scissoring* de los enlaces Si-O-C (951 cm^{-1}) así como la banda a 768 cm^{-1} característica de las deformaciones de los enlaces C-H fuera del plano.

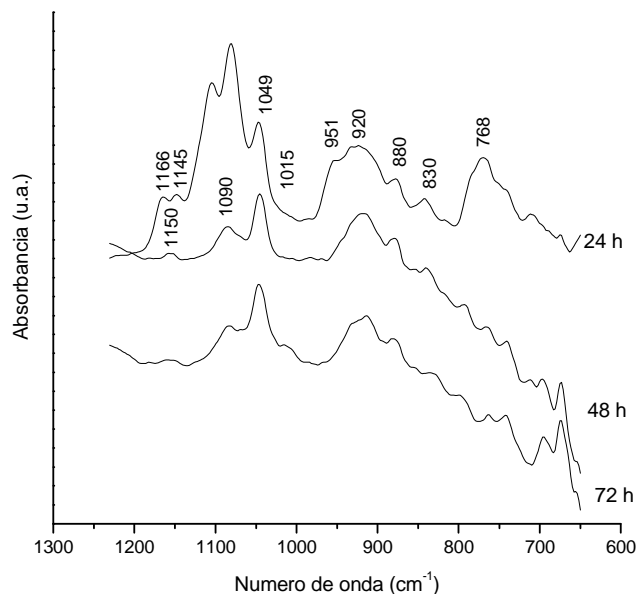


Figura 4.12. Espectros ATR de la *disolución 3* tras tiempos de hidrólisis de 24, 48 y 72 h.

Figure 4.12. ATR spectra of *solution 3* after 24, 48 and 72 h of hydrolysis.

4.4 DISCUSIÓN

4.4.1 Disolución de MPS

El análisis de la evolución de los espectros de ATR para la disolución de MPS a pH 4 permite encontrar las condiciones en las que la disolución es la idónea para su uso en la silanización del sustrato de aluminio.

En la figura 4.3 se observa claramente como el espectro de 15 min es muy similar al del MPS puro (figura 4.2), lo que indica que la hidrólisis es todavía escasa. Sin embargo, un aumento del tiempo de hidrólisis muestra que los espectros cambian sustancialmente.

Al hidrolizar, las bandas relacionadas con los grupos metoxi de la molécula de MPS deberían desaparecer, mientras que las correspondientes a los grupos silanol aparecerían. Por otro lado aquellas bandas relacionadas con la parte no hidrolizable de la molécula deberían permanecer invariables.

La unión Si-O-C (asociada a la banda a 1078 cm^{-1}) debería romperse durante la hidrólisis del MPS, ya que su presencia implica la existencia de grupos Si-O-CH₃ sin hidrolizar. Por tanto, su disminución a partir de 15 min (figura 4.4) permite fijar el inicio de las condiciones óptimas de hidrólisis en torno a 30 min. Este hecho se ve reforzado por la desaparición a partir de este tiempo de la banda situada a 2841 cm^{-1} (figura 4.3), asociada al grupo metoxi de la molécula de MPS.

Por otro lado, la aparición de las bandas Si-OH implica que el proceso de hidrólisis está teniendo lugar. El grupo metoxi (-OCH₃) está siendo desplazado de la molécula de silano y sustituido por grupos -OH. El crecimiento de las bandas del Si-O-Si es debido a los fenómenos de condensación que tienen lugar entre las cadenas. Los grupos silanoles son capaces de reaccionar entre ellos y se forman este tipo de enlaces, como ya se mostró en la ecuación 1.2.

Las bandas asociadas a los enlaces, Si-OH y Si-O-Si, comienzan a aparecer a partir de 30 min de hidrólisis. Cabe destacar que la presencia de la vibración del enlace Si-O-Si (1015 y 980 cm^{-1})⁵² ya se detectó en el espectro del MPS puro (figura 4.2) poniendo de manifiesto la existencia de fenómenos de condensación nada más poner en contacto el MPS con el aire, debido a su reacción con el agua atmosférica. Fabricantes como Aldrich muestran también estas bandas en su caracterización del silano puro.

El espectro de ATR del metanol tiene una banda característica en torno a 1015 cm^{-1} de gran intensidad, que puede estar contribuyendo al crecimiento de dicha banda en los espectros de hidrólisis del MPS. Así la contribución al crecimiento de este pico puede deberse tanto a la formación de enlaces siloxano como resultado de un proceso de condensación, como a la formación de metanol producto de la reacción de hidrólisis.

Un estudio semicuantitativo del proceso de hidrólisis basado en el cálculo del área de los picos implicados en el proceso, correspondientes a los modos de vibración del Si-O-CH₃ (1078 cm^{-1}), Si-OH (910 y 850 cm^{-1}) y Si-O-Si (980 y 1015 cm^{-1}), permite seguir el proceso de hidrólisis a través de la desaparición o aparición de dichos picos (figura 4.13). Con el fin de comparar los diferentes espectros, se ha tomado en todos los casos como referencia para su normalización el área de la banda situada a 1450 cm^{-1} , correspondiente a la vibración C-H del grupo CH₂, cuya intensidad no debe cambiar durante el proceso de hidrólisis.

Este estudio lleva al establecimiento del tiempo óptimo de hidrólisis, pudiendo fijar las condiciones que más favorezcan la formación de los grupos Si-OH en la disolución acuosa de silano para facilitar así su posterior reacción con la superficie inorgánica. Estas condiciones óptimas se establecen favoreciendo la reacción de hidrólisis y limitando la condensación de los grupos silanol. Se puede ver como la banda a 1078 cm^{-1} correspondiente a la vibración Si-O-CH₃ desaparece a los 45 min, como ya se había indicado de forma cualitativa en la figura 4.4. Además, las bandas a $910\text{ y }850\text{ cm}^{-1}$ alcanzan su máximo valor para tiempos iguales a 45 min. A tiempos mayores las bandas anteriormente citadas ($910\text{ y }850\text{ cm}^{-1}$) sufren una progresiva disminución, a la vez que el pico correspondiente a la vibración Si-O-Si (1015 cm^{-1}) comienza a aumentar. Esto implica que a partir de este momento tiene lugar la condensación entre los grupos Si-OH tal y como se indica en la ecuación 1.2, por lo que se estarían perdiendo grupos silanol y disminuyendo, por tanto, la probabilidad de reacción con la superficie.

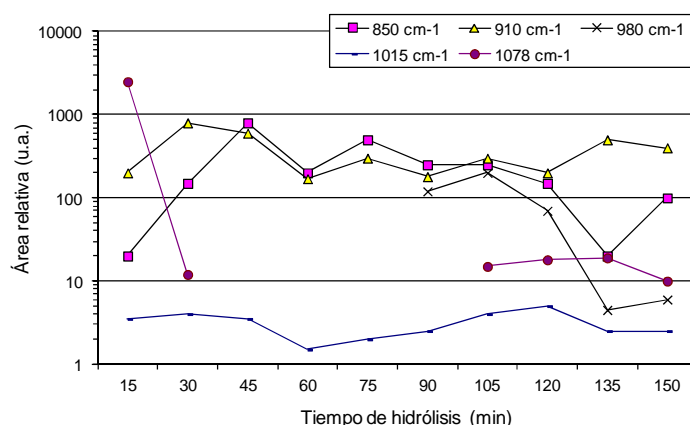


Figura 4.13. Resultados de la integración de picos en el espectro ATR del MPS hidrolizado para diferentes tiempos de hidrólisis.

Figure 4.13. MPS solution ATR spectra peak integration for different hydrolysis times.

Plueddemann⁵⁸ indicó que las uniones entre grupos silanol y muchos metales de tipo inorgánico tienen un alto grado de carácter iónico. Este tipo de interacciones se basan más en constantes de equilibrio que en constantes cinéticas, lo que implica que su formación o rotura tiene lugar a través de reacciones reversibles determinadas por la concentración y las constantes de equilibrio²². Teniendo esto en cuenta y analizando lo que ocurre a altos tiempos de hidrólisis, se ve como a tiempos superiores a 105 min vuelve a aparecer la banda correspondiente al grupo Si-O-CH₃ en detrimento de la banda a 850 cm^{-1} , característica de los Si-OH, y a $1015\text{ y }980\text{ cm}^{-1}$ de los Si-O-Si, poniendo de manifiesto el carácter cíclico del proceso.

4.4.2 Disolución de BTSE

Para el seguimiento de la hidrólisis se presta atención a la disminución del cuartete-triplete asociado a los protones metileno y metilo de los grupos etoxi de la molécula de BTSE sin hidrolizar (figura 3.3), así como el aumento del cuartete-triplete, aproximadamente a 1,10 ppm, asociado a los protones metileno y metilo del etanol formado como producto de la reacción de hidrólisis^{3,4}. Al mismo tiempo se observarán variaciones en el patrón de los enlaces Si-CH₂, singlete a 0,70 ppm, debido a que puede reflejar cambios en la simetría de la molécula durante el proceso^{3,4}.

La disolución rica en metanol, *disolución 1*, tiene un proceso de hidrólisis muy lento. El cuartete a 3,80 ppm y el triplete a 1,15 ppm asociados a los grupos etoxi de la molécula de BTSE sin hidrolizar no varían con el tiempo, mostrando que estos grupos no se hidrolizan (figura 4.5). Por otro lado no se observan variaciones en el singlete a 0,70 ppm, asociado a la simetría de la molécula de BTSE pura (figura 3.3), lo que corrobora que la hidrólisis no está teniendo lugar ya que no se están produciendo cambios de simetría en la molécula.

A partir de los datos obtenidos de la integración de las señales (figura 4.9), se puede conocer el estado del proceso de hidrólisis en cada momento⁴⁵. La figura 4.14 muestra la evolución de dicho proceso para tiempos comprendidos entre 36 h y 168 h para las tres disoluciones estudiadas.

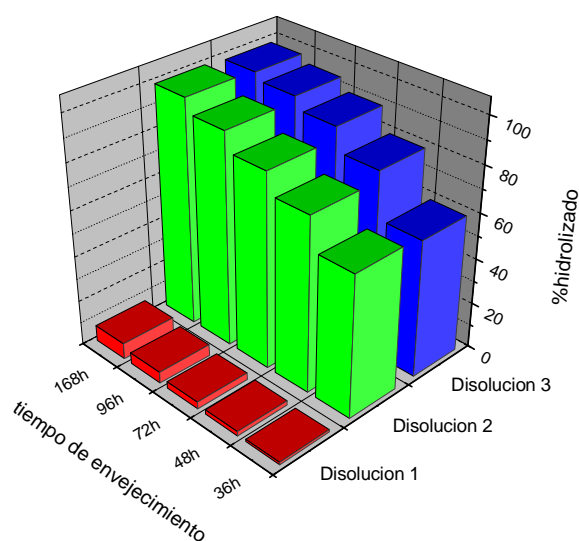


Figura 4.14. Evolución de la hidrólisis para las tres disoluciones estudiadas.

Figure 4.14. Hydrolysis progress of the three solutions under study.

Como ya se ha indicado de forma cualitativa, en el caso de la *disolución 1* se observa que el proceso de hidrólisis es muy lento y a los 7 días está al 7% (figura 4.10). Comienzan a observarse cambios en los espectros (figura 4.5) a partir de las 48 h, momento en el que comienza la hidrólisis con la aparición de las bandas correspondientes a la formación de etanol. Este resultado es contrario a la escasa bibliografía que se ha publicado sobre este tema. La mayoría de los autores determinan que el proceso de hidrólisis se completa rápidamente (en 24 h) para disoluciones de BTSE al 10%, ricas en metanol (80-90%)^{3,31} (tabla 4.1). Esta diferencia en los resultados puede deberse al hecho de que la cinética de la reacción depende en cierto modo del contenido de BTSE⁹.

Al comienzo del proceso, en el caso de la *disolución 2*, los espectros (figura 4.7) no presentan una buena resolución, las señales aparecen anchas y sin multiplicidad. Al ser el BTSE poco soluble en agua se forman micelas. Esto provoca que la disolución no sea homogénea y por tanto que se produzcan diferentes situaciones en la disolución dando lugar a señales con poca definición. Al hidrolizar se cambian grupos etoxi ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) por grupos hidroxilo $-\text{OH}$ en la molécula. Esto hace que se vuelva más polar y por tanto más soluble en agua, comienzan a resolverse las señales, hecho que se produce a partir de las 36 h de hidrólisis.

Los espectros obtenidos para la *disolución 3* (figura 4.8) son muy similares a los de la *disolución 2* (figura 4.7). Sin embargo lo que se veía como una banda ancha sin definición en los primeros espectros de la *disolución 2* aquí se resuelve. Aunque la *disolución 3* es muy heterogénea, el empleo de la técnica de HR/MAS, en la que la muestra está girando a gran velocidad, la homogeneiza de modo que los espectros se resuelven. En ambas disoluciones la señal entre los cuartetos a 3,80 ppm y el triplete que se solapa con el correspondiente a los protones metílicos del etanol a 1,15 ppm desaparecen a las 36 h aproximadamente.

Las *disoluciones 2* y *3* tienen una velocidad de hidrólisis similar, siendo mucho mayores que la de la *disolución 1*. En la *disolución 2* las resonancias de los grupos etoxi del BTSE desaparecen casi completamente después de 72 h (figura 4.7), momento en el que el proceso se encuentra al 85%. Se estabilizan a partir de ese momento, no observándose cambios significativos en los espectros a mayores tiempos de hidrólisis. Sin embargo, se puede afirmar que desde el principio una pequeña fracción se encuentra hidrolizada, ya

que se observan las señales a 3,60 ppm y a 1,10 ppm de los protones del etanol producto de la reacción de hidrólisis (figura 4.6)³.

Algo similar ocurre en la *disolución 3*. Las resonancias de los grupos etoxi del BTSE desaparecen casi completamente después de 72 h de hidrólisis (figura 4.8), momento en el que el proceso se encuentra al 90%. Además se observa que se estabiliza a partir de este momento, no produciéndose cambios significativos hasta el final del ensayo.

El singlete a 0,70 ppm da lugar a un multiplete más complejo a medida que la molécula se vuelve más compleja como resultado del proceso de hidrólisis. Esto se puede explicar por la formación en las moléculas de BTSE de especies mono-, bi-, tri- o más hidrolizadas, junto a las no hidrolizadas⁴⁵. En este caso, las especies que se forman no son necesariamente simétricas y por ello los protones de los grupos metileno que están unidos a los átomos de silicio resonarían con patrones más complejos⁴. Al tener una disolución con una cantidad de BTSE tan pequeña (1%) las señales producidas por los protones de los enlaces -Si-CH₂ van a ser muy pequeñas, dificultando que se pueda ver un aumento de su multiplicidad. Sin embargo la desaparición del singlete a 0,70 ppm y la aparición de otro singlete a 0,60 ppm, indica que la simetría de la molécula está cambiando. Se puede decir que el singlete a 0,70 ppm corresponde a la simetría que conceden a la molécula los etilos, mientras que el nuevo singlete a 0,60 ppm corresponde a la simetría que le conceden los hidroxilos una vez que las moléculas están hidrolizadas. Al cambiar -OCH₂CH₃ por -OH cambia el entorno químico y por tanto desaparece un singlete para aparecer el otro. Cuando desaparece totalmente se puede decir que la hidrólisis está completa.

En el caso de la *disolución 2* la desaparición del singlete a 0,70 ppm se produce a las 72 h de hidrólisis. Sin embargo en el caso de la *disolución 3* este singlete desaparece a las 48 h de estudio

Ambas disoluciones, 2 y 3, completan el proceso de hidrólisis a los 3 días. Sin embargo, De Graeve et al. señalan que la principal diferencia entre una disolución base agua y una disolución base metanol es la cantidad de especies condensadas de elevado peso molecular, siendo mayores en la primera que en la última⁹.

Entre las 72 h y las 168 h de hidrólisis el cambio en las disoluciones de silano es pequeño³. Este debe ser el mejor tiempo de hidrólisis para el uso de las *disoluciones* de silano 2 y 3 ya que están estabilizadas.

El estudio de los procesos de condensación que tienen lugar como consecuencia de la hidrólisis en las *disoluciones* 2 y 3 se analiza mediante ATR y se corroboran los procesos de hidrólisis.

Se debe observar una disminución en las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-C, así como la aparición de nuevas bandas a consecuencia de la formación de enlaces silanol (Si-OH), siloxano (Si-O-Si) y etanol como producto de la reacción de hidrólisis (ecuación 1.1).

Las vibraciones elásticas simétricas de los enlaces Si-O-C, asignadas a la banda a 1072 cm^{-1} , se ven muy influenciadas por la sustitución del grupo $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ por el grupo -OH. Esta banda siempre desaparece en agua y lo hace de un modo más rápido que las bandas a 1166 y 1145 cm^{-1} , que permanece hasta que el BTSE esté completamente hidrolizado¹⁰.

En los dos casos estudiados los espectros correspondientes a 24 h de hidrólisis difieren respecto a los obtenidos a tiempos mayores. Para la *disolución* 2 (figura 4.11) las bandas a 1072 y 1100 cm^{-1} han desaparecido; sin embargo los picos a 1166 y 1145 cm^{-1} aún se pueden observar, indicando que el proceso aún no se ha completado. Sin embargo, sí se observan las bandas correspondientes a los grupos Si-OH (a 920 cm^{-1} y 830 cm^{-1}) y al etanol formado como producto de la reacción de hidrólisis.

En el caso de la *disolución* 3 (figura 4.12) el espectro a 24 h conserva aún mayor similitud con el del silano puro (figura 4.10). Siguen observándose las bandas a 1166 y 1145 cm^{-1} correspondientes a los enlaces Si-O-C y, además, en la región entre 1115 y 1060 cm^{-1} el espectro conserva picos característicos del BTSE puro, aunque se produce un desplazamiento a números de onda mayores. Este desplazamiento puede deberse a la superposición de las bandas de los enlaces Si-O-C, que aún no han desaparecido completamente, junto con la formación del etanol que presenta un pico en esta región. Para este tiempo también siguen observándose otras bandas del BTSE puro a 951 cm^{-1} o 768 cm^{-1} . Sin embargo comienzan a aparecer bandas características del proceso de silanización, las correspondientes a los enlaces Si-OH (a 920 cm^{-1} y 830 cm^{-1}), así como

los picos correspondientes al etanol formado como producto de hidrólisis (1049 y 880 cm^{-1}).

Al aumentar el tiempo de hidrólisis se producen cambios significativos en los espectros de infrarrojo. En la *disolución 2* siguen observándose las bandas correspondientes a los enlaces Si-OH y al etanol, indicando que el proceso continúa. Además se produce la desaparición de los picos a 1166 y 1145 cm^{-1} , que da paso a la aparición de una banda en torno a 1150 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones elásticas asimétricas de los enlaces Si-O-Si, poniendo de manifiesto los procesos de condensación que tienen lugar al tiempo que se produce la hidrólisis. También se observan dos bandas, a 998 y 1015 cm^{-1} , que se asocian a estos enlaces Si-O-Si⁴¹. Sin embargo, estas bandas no son muy notables y, en todos los casos, de tamaño inferior a la correspondiente a los grupos silanol. De modo que se está favoreciendo la hidrólisis y controlando los procesos de condensación.

Para la *disolución 3*, al aumentar el tiempo de hidrólisis desaparecen todas las bandas características del BTSE puro relacionadas con los enlaces Si-O-C. Se forma una pequeña banda en torno a 1150 cm^{-1} característica las vibraciones elásticas asimétricas de los enlaces Si-O-Si y se hace más clara la presencia de la banda a 1090 cm^{-1} correspondiente al etanol formado como producto de hidrólisis. Los picos del etanol siguen observándose también a 1049 y 880 cm^{-1} . Sin embargo, no se producen variaciones significativas en la banda correspondiente a los enlaces Si-OH. De nuevo se favorece el proceso de hidrólisis frente al de condensación.

Los espectros a 48 h y 72 h de hidrólisis son muy similares entre sí para ambas disoluciones, lo que corrobora que a partir de este momento los cambios que se producen son muy limitados como se observó en los espectros de RMN. Incluso se podría afirmar que no existen diferencias significativas entre los espectros de la *disolución 2* y la *disolución 3* para estos tiempos hidrólisis, como ocurría en los espectros de RMN. Una pequeña cantidad de metanol (6%) no produce variaciones significativas en los procesos de hidrólisis y condensación respecto a una disolución que no contenga metanol. Sin embargo, aumenta la solubilidad del silano haciendo que la disolución sea más homogénea.

4.5 CONCLUSIONES

El seguimiento del proceso de hidrólisis del MPS mediante ATR muestra como varían los equilibrios entre los procesos de hidrólisis y condensación. Para la concentración y pH empleados, parece que el tiempo de hidrólisis más adecuado se encuentra entre 45 y 60 min, ya que las disoluciones están mejor hidrolizadas en ese intervalo de tiempo y la condensación es escasa.

En el estudio de la hidrólisis de las disoluciones de BTSE se muestra que, aunque el BTSE sea muy soluble en metanol, la hidrólisis del silano en disoluciones con un alto contenido de este alcohol son muy lentas, llegando al 7% del proceso de hidrólisis a los 7 días para una disolución con un contenido del 93% de metanol, 6% de agua y 1% de BTSE. Sin embargo, cuando la concentración de agua crece, se favorece el proceso de hidrólisis. Una disolución con un 6% de metanol, 93% de agua y 1% de BTSE (*disolución 2*) completa el proceso a aproximadamente 3 días. En el caso de la disolución que no contiene metanol (99% de agua y 1% BTSE, *disolución 3*), también se completa el proceso de hidrólisis a los 3 días. Sin embargo, se elegirá la *disolución 2* ya que la solubilidad que proporciona el metanol es mayor que la de la *disolución 3*.

El estudio de ATR realizado para las *disoluciones 2 y 3* a tiempos de hidrólisis entre 24 h y 72 h muestra que se está favoreciendo el proceso de hidrólisis (formación de grupos sianol) frente a los de condensación (formación de grupos siloxano). Por otro lado, no se encuentran diferencias significativas entre los espectros a 48 h y 72 h indicando que el proceso se estabiliza a estos tiempos.

4.6 CONCLUSIONS

The analysis of MPS hydrolysis using ATR shows the variations in the equilibrium between hydrolysis and condensation processes. For an optimal time of 45 and 60 min, the maximum hydrolysis plus limited condensation is observed.

Regarding to BTSE, although exhibiting high solubility in methanol, the hydrolysis in alcohol rich solutions is very slow. The obtained hydrolysis after 7 days in a 6/93/1 water/methanol/silane solution is just of 7%. When water amount is increased, hydrolysis is favoured. Water-containing solutions (99/1 water/BTSE and 93/6/1

water/methanol/BTSE) complete the hydrolysis process in 3 days. ATR studies show that hydrolysis is more significant than condensation between 24 and 72 h of reaction. The 93/6/1 mixture is chosen due to the fact that BTSE solubility is enhanced in the presence of methanol.

4.7 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ T.F. Child, W.J. van Ooij. *Protecting metals with silane coupling agents*. Chemtech 28 (1998) 26-36.
- ² K.-H. Kuo, W.-Y. Chiu, K.-H. Hsieh. *Synthesis of UV-curable silane-coupling agent as an adhesion promoter*. Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 941–945.
- ³ A. Franquet, M. Biesemans, R. Willem, H. Terryn, J. Vereecken. *Multinuclear 1D- and 2D-NMR study of the hydrolysis and condensation of bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane*. Journal of Adhesion Science and Technology 18 (2004) 765–778.
- ⁴ A. Franquet, M. Biesemans, R. Willem, H. Terryn, J. Vereecken. *Study of the interaction of hydrolysed silane solutions with pre-treated aluminium substrates*. Surface and Interface Analysis 38 (2006) 172-175.
- ⁵ M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, G.E. Thompson. *Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers*. Progress in Organic Coatings 57 (2006) 307–313.
- ⁶ B. Arkles, J.R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Mehta. *Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution*. Journal of Adhesion Science and Technology 6 (1992) 193-206.
- ⁷ F.D. Osterholtz, E.R. Pohl. *Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review*. Journal of Adhesion Science and Technology 6 (1992) 127-149.
- ⁸ D.J. Oostendorp, G.L. Bertrand, J.O. Stoffer. *Kinetics and mechanism of the hydrolysis and alcoholysis of alkoxysilanes*. Journal of Adhesion Science and Technology 6 (1992) 171-191.
- ⁹ I. De Graeve, E. Tourwé, M. Biesemans, R. Willem, H. Terryn. *Silane solution stability and film morphology of water-based bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane for thin-film deposition on aluminium*. Progress in Organic Coatings 63 (2008) 38–42.

- ¹⁰ Z. Pu, W.J. van Ooij, J.E. Mark. *Hydrolysis kinetics and stability of bis(triethoxysilyl)ethane in the water-system by FTIR spectroscopy*. Journal of Adhesion Science and Technology 11 (1997) 29–47.
- ¹¹ V. Palanivel, D. Zhu, W.J. van Ooij. *Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys*. Progress in Organic Coatings 47 (2003) 384–392.
- ¹² M.C. Brochier-Salon, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Gandini. *Silane adsorption onto cellulose fibers: hydrolysis and condensation reactions*. Journal of Colloid and Interface Science 289 (2005) 249–261.
- ¹³ L.M. Palomino, P.H. Suegama, I.V. Aoki, M.F. Montemor, H.G. De Melo. *Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3*. Corrosion Science 50 (2008) 1258–1266.
- ¹⁴ F. Beari, M. Brand, P. Jenkner, R. Lehnert, H.J. Metternich, J. Monkiewicz, H.W. Siesler. *Organofunctional alkoxysilanes in dilute aqueous solution: new accounts on the dynamic structural mutability*. Journal of Organometallic Chemistry 625 (2001) 208–216.
- ¹⁵ M.C. Brochier-Salon, P.A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem. *Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 312 (2008) 83–91.
- ¹⁶ D. Susac, C.W. Leung, X. Sun, K.C. Wong, K.A.R. Mitchell. *Comparison of a chromic acid and a BTSE final rinse applied to phosphated 2024-T3 aluminum alloy*. Surface and Coatings Technology 187 (2004) 216–224.
- ¹⁷ J. Kim, P.C. Wong, K.C. Wong, R.N.S. Sodhi, K.A.R. Mitchell. *Adsorption of BTSE and γ -GPS organosilanes on different microstructural regions of 7075-T6 aluminum alloy*. Applied Surface Science 253 (2007) 3133–3143.
- ¹⁸ J.P. Matinlinna, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu. *The effect of three silane coupling agents and their blends with a cross-linker silane on bonding a bis-GMA resin to silicized titanium (a novel silane system)*. Journal of Dentistry 34 (2006) 740–746.
- ¹⁹ M. Pantoja, F. Velasco, D. Broekema, J. Abenojar, J.C. del Real. *The influence of pH on the hydrolysis process of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane analyzed by FT-IR*

and the silanization of electrogalvanized steel. Journal of Adhesion Science and Technology 24 (2010) 1131-1143.

²⁰ B.N. Zand, M. Mahdavian. *Evaluation of the effect of vinyltrimethoxysilane on corrosion resistance and adhesion strength of epoxy coated AA1050.* Electrochimica Acta 52 (2007) 6438–6442.

²¹ L. Al Juhaïman, A. Al Mayouf, A. Suhaybany. *Corrosion of aluminum in aqueous solutions containing aspartic, glutamic acid with / without sodium chloride.* Journal Saudi Chemical Society 8 (2003) 547-558.

²² W. Yuan, W. van Ooij. *Characterization of Organofunctional Silane Films on Zinc Substrates.* Journal of Colloid and Interface Science 185 (1997) 197–209.

²³ A. N. Rider, G. I. Mathys. *The influence of organosilane condition on films formed on aluminium characterised using RAIR and XPS.* Journal of Adhesion Science and Technology 21 (2007) 677–703.

²⁴ J. Song, W.J. van Ooij. *Bonding and corrosion protection mechanisms of γ -APS and BTSE silane films on aluminum substrates.* Journal of Adhesion Science and Technology 17 (2003) 2191–2221.

²⁵ M. Teo, J. Kim, P.C. Wong, K.C. Wong, K.A.R. Mitchell. *Investigations of interfaces formed between bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE) and aluminum after different Forest Product Laboratory pre-treatment times.* Applied Surface Science 221 (2004) 340-348.

²⁶ J.M. Hu, L. Liu, J.Q. Zhang, C.N. Cao. *Effects of electrodeposition potential on the corrosion properties of bis-1,2-[triethoxysilyl] ethane films on aluminum alloy.* Electrochimica Acta 51 (2006) 3944–3949.

²⁷ A. Frignan, F. Zucchi, G. Trabanelli, V. Grassi. *Protective action towards aluminium corrosion by silanes with a long aliphatic chain.* Corrosion Science 48 (2006) 2258-2273.

²⁸ D. Susac, X. Sun, K.A.R. Mitchell. *Adsorption of BTSE and γ -APS organosilanes on different microstructural regions of 2024-T3 aluminum alloy.* Applied Surface Science 207 (2003) 40–50.

- ²⁹ L.E.M. Palomino, P.H. Suegama, I.V. Aoki, Z. Paszti, H.G. de Melo. *Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1M NaCl*. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7496–7505.
- ³⁰ A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken. *IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium*. *Applied Surface Science* 211 (2003) 259–269.
- ³¹ A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken. *Study of the effect of different aluminium surface pretreatments on the deposition of thin non-functional silane coatings*. *Surface and Interface Analysis* 36 (2004) 681–684.
- ³² M.A. Rodriguez, M.J. Liso, F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo. *Study of the reaction of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ -MPS) with slate surfaces*. *Journal of Materials Science* 34 (1999) 3867 – 3873.
- ³³ A.M. Cabral, R.G. Duarte, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira. *A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions Composition of the films formed*. *Progress in Organic Coatings* 54 (2005) 322-331.
- ³⁴ Z. Jovanovic, J.B. Bajat, R.M. Jancic-Heinemann, M. Dimitrijevic, V.B. Miskovic-Stankovic. *Methacryloxypropyltrimethoxysilane films on aluminium: Electrochemical characteristics, adhesion and morphology*. *Progress in Organic Coatings* 66 (2009) 393-399.
- ³⁵ B.B. Johnsen, K. Olafsen, A. Stori. *Reflection-absorption FT-IR studies of the specific interaction of amines and an aeopxy adhesive with GPS treated aluminium surfaces*. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 23 (2003) 155-163.
- ³⁶ R.P. Digmy, S.J. Shaw. *The international collaborative programme on organosilane coupling agents: an introduction*. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 18 (1998) 261-264.

- ³⁷ M.L. Abel, A.N.N. Adams, A.J. Kinloch, S.J. Shaw, J.F. Watts. *The effects of surface pretreatment on the cyclic-fatigue characteristics of bonded aluminium-alloy joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives 26 (2006) 50–61.
- ³⁸ C.M. Bertelsen, F.J. Boerio. *Linking mechanical properties of silanes to their chemical structure: an analytical study of γ -GPS solutions and films*. Progress in Organic Coatings 41 (2001) 239–246.
- ³⁹ G. Li, X. Wang, A. Li, W. Wang, L. Zheng. *Fabrication and adhesive properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates*. Surface and Coatings Technology 201 (2007) 9571–9578.
- ⁴⁰ D. Zhu, W.J. van Ooij. *Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodiumchloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection*. Corrosion Science 45 (2003) 2177–2197.
- ⁴¹ Z. Danqing, W.J. van Ooij. *Structural characterization of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine silanes by Fourier-transform infrared spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy*. Journal of Adhesion Science and Technology 16 (2002) 1235-1260.
- ⁴² M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira. *Analytical characterisation and corrosion behaviour of bis-aminosilane coatings modified with carbon nanotubes activated with rare-earth salts applied on AZ31 Magnesium alloy*. Surface and Coatings Technology 202 (2008) 4766–4774.
- ⁴³ J.B. Bajat, I. Milošev, Z. Jovanovic, R.M. Jancic-Heinemann, M. Dimitrijevic, V.B. Miškovic-Stankovic. *Corrosion protection of aluminium pretreated by vinyltriethoxysilane in sodium chloride solution*. Corrosion Science 52 (2010) 1060-1069.
- ⁴⁴ W.J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi. *Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes—An overview*. Tsinghua Science and Technology 10 (2005) 639-664.
- ⁴⁵ G. Tesoro, Y. Wu. *Silane coupling agents: the role of the organofunctional group*. Journal of Adhesion Science and Technology 5 (1991) 771-784.

- ⁴⁶ Y. Dubitsky, A. Zaopo, G. Zannoni, L. Zetta. *¹H-NMR study of the hydrolysis of vinyltrialkoxysilanes*. Materials Chemistry and Physics 64 (2000) 45-33.
- ⁴⁷ Y. Cui, M. Wang, L. Chen, G. Qian. *Synthesis and spectroscopic characterization of an alkoxysilane dye containing C. I. Disperse Red 1*. Dyes and Pigments 62 (2004) 43–47.
- ⁴⁸ K.H. Wu, C.M. Chao, T.F. Yeh, T.C. Chang. *Thermal stability and corrosion resistance of polysiloxane coatings on 2024-T3 and 6061-T6 aluminum alloy*. Surface and Coatings Technology 201 (2007) 5782–5788.
- ⁴⁹ M. Mazúr, V. Mlynárik, M. Valko, P. Pelikán. *The time evolution of the sol-gel process: ²⁹Si NMR study of the hydrolysis and condensation reactions of tetraethoxysilane*. Applied Magnetic Resonance 18 (2000) 187–197.
- ⁵⁰ M. Abdelmouleha, S. Boufia, M.N. Belgacemb, A. Dufresne. *Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading*. Composites Science and Technology 67 (2007) 1627-1639.
- ⁵¹ P. Innocenzi, G. Brusatin. *A comparative FTIR study of thermal and photopolymerization processes in hybrid sol–gel films*. Journal of Non-Crystalline Solids 333 (2004) 137-142.
- ⁵² E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez. *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. Masson. Barcelona, España (2005).
- ⁵³ T. Gunji, Y. Makabe, N. Takamura, Y. Abe. *Preparation and characterization of organic-inorganic hybrids and coating films from 3-methacryloxypropylpolysilsesquioxane*. Applied Organometallic Chemistry 15 (2001) 683-692.
- ⁵⁴ C.J. Mitchell, G. Uang, J.J. Senkevich. *Adhesion aspects of poly(p-xylylene) to SiO₂ surfaces using γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane*. Journal of Adhesion Science Technology 20 (2006) 1637-1647.
- ⁵⁵ N. Suzuki, H. Ishida. *Acceleration of silanol condensation of methacryl-functional silane in the model sizing system*. Composite Interfaces 12 (2005) 769-785.

- ⁵⁶ F. Barroso-Bujans, J.L.G. Fierro, M. Veith. *Grafting of poly(methyl vinyl ketone) onto aluminum surface*. Journal of Colloid and Interface Science 314 (2007) 160–166.
- ⁵⁷ R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5th ed. John Wiley. Nueva York, EE.UU. (1991).
- ⁵⁸ E.P. Plueddemann. *Silane Coupling Agents*. Plenum Press. Nueva York, EE.UU. (1982).

Capítulo 5

Optimización de las condiciones de silanización

5.1 INTRODUCCIÓN

Existen numerosos estudios de las propiedades de los silanos tras el tratamiento de diferentes sustratos, como nanotubos de carbono cuya unión con un silano organofuncional mejora su compatibilidad con otros polímeros¹, superficies de dióxido de silicio para mejorar la adhesión del poli(p-xilileno)² o titanio para mejorar la adhesión de resinas compuestas³. También tienen aplicación en el tratamiento de refuerzos para materiales compuestos, de manera que se favorece su unión³. Se emplean en fibras de celulosa para mejorar su adhesión a matrices de polietileno de baja densidad y goma natural⁴ o sobre cobre como inhibidor de la corrosión⁵.

En la última década también se han realizado grandes esfuerzos en demostrar la efectividad de los silanos organofuncionales como agentes de acoplamiento entre polímeros y metales. En el caso del aluminio⁶, el pretratamiento con silanos se ha empleado con el objetivo de mejorar su unión con adhesivos acrílicos estructurales⁷, como inhibidores de la corrosión en ambientes marinos o como promotores de la adhesión con capas poliméricas⁸, siendo este último el caso que nos ocupa.

Sin embargo, la mayoría de estos estudios se realizan sobre aleaciones de aluminio AA 2024⁹⁻¹² o AA 1050¹³⁻¹⁵ (tabla 5.1). La primera aleación es comúnmente empleada en la industria aeronáutica y en defensa. Su composición hace que sea muy sensible a procesos de corrosión y dada su aplicación se requiere que la protección frente a la corrosión de este material sea de gran calidad¹⁶. La aleación AA 1050 se emplea en la industria química y alimentaria. Sin embargo, existen escasos estudios sobre el efecto de la silanización sobre la aleación AA 6063¹⁷ a pesar de ser muy utilizada en industrias como la arquitectónica o la automovilística, donde también se requiere mejorar la unión del aluminio a la pintura o adhesivo con los que se recubren estas superficies, así como su protección frente a corrosión.

Tras la silanización se modifica la mojabilidad y la energía superficial del metal, lo que es fundamental para su mejor comportamiento frente a corrosión así como para su posterior interacción con un recubrimiento polimérico. La silanización afecta la polaridad de las muestras de aluminio, disminuyéndola cuanto mayor es la red de siloxanos y por tanto, cuanto mejor es el entrecruzamiento de la capa¹⁸. La elección del silano y sus condiciones

de aplicación, tiempo de inmersión y de curado, así como la temperatura, serán parámetros decisivos en este comportamiento. Además, se ha demostrado, al tratar una aleación 2024-T3 con varios alquilsilanos, que el comportamiento de los recubrimientos depende tanto de las propiedades superficiales como del silano empleado, ya que está directamente relacionado con la unión y entrecruzado de las capas.

Se proponen en la bibliografía tiempos de inmersión para la silanización con BTSE y MPS que varían entre 1 min y 10 min (tabla 5.1)^{7,19-23}.

Para el GPS se obtiene que las mejores condiciones de silanización se producen empleando una disolución acuosa a pH 5 al 1% de silano con un tiempo de hidrólisis de 1 h, tiempo de inmersión de 10 min y curado a 93 °C durante 1 h²⁴. Estas condiciones pueden servir de referencia para el estudio de la silanización con MPS, ya que el GPS también es un alcoxisilano con tres grupos hidrolizables, por lo que su comportamiento puede ser similar, aunque se puedan encontrar diferencias dado que su parte organofuncional es distinta. Rider et al.²⁵, al estudiar la influencia del tiempo de inmersión al silanizar con una disolución de BTSE o GPS al 1% de silano en agua a pH 3,5-4, observan que para tiempos comprendidos entre 10 s y 10 min, el espesor de la capa es mayor a los 10 min. Además encuentran un aumento en los niveles relativos de Si a O y de Si a Al, consistentes con el aumento de espesor.

Estudios previos han mostrado que las películas de silano frescas (sin curado) son muy porosas y no protegen al sustrato²⁶. El curado modifica la estructura de la capa de organosilano, se produce la reticulación caracterizada por una disminución del espesor, esta deja de ser porosa y se mejora el entrecruzamiento^{13,15,26}.

De este modo, la química de la capa cambia de acuerdo con la reacción de condensación, dando lugar a la formación de cadenas siloxano altamente ramificadas. Esto mejora las propiedades barrera de la capa de silano y por tanto la protección frente a la corrosión del sustrato de aluminio¹⁵.

Se encuentran diferentes métodos para llevar a cabo el proceso de curado. El curado de las capas de silano a temperatura ambiente²⁷ requiere largos periodos de tiempo y dificulta por tanto su aplicación industrial, además de que el entrecruzamiento de las capas no es completo. También se encuentran referencias al uso de hornos de vacío²⁵, pero estos encarecen y dificultan el proceso. Van Ooij et al. usan comúnmente una estufa

a temperatura de 100 °C y un tiempo de curado de 20-30 min²⁸. Este método es más rápido, sencillo y económico.

Sin embargo, se vuelven a encontrar discrepancias para fijar las mejores condiciones en cuanto a tiempo y temperatura de curado, tanto para el BTSE como para el MPS (tabla 5.1).

Tabla 5.1. Resumen bibliográfico sobre las condiciones de inmersión y curado para distintos silanos.

Table 5.1. Bibliographic summary of immersion and curing conditions for different silanes.

Ref.	Sustrato	Disolución de silano ⁱ	Proporciones (vol.)	t _{imm}	t _{curado} y T ^a
⁶	Al	BTSE/agua/metanol	1/1/6	2 min	Aire 25 °C
²⁹	AA7075	BTSE /agua/metanol	1/6/93	1 min	N ₂ 25 °C
¹¹	AA2024	BTSE/agua/metanol	4/6/90	2 min	Aire 25 °C
³⁰	AA7075	BTSE/agua/metanol	4/6/90	2 min	1 h 100 °C
³¹	AA2024	BTSE/ agua/etanol	4/48/48	2 min	30 min 150 °C
³²	AA2024	BTSE/agua/etanol	4/48/48	5 min	10 min 100 °C
^{15,33}	AA1050	BTSE/agua/metanol	5/5/90	100 s	180 min 200 °C
³⁴	AA1050	BTSE/agua/metanol	10/10/80	100 s	Aire 25 °C
²²	Al	MPS/agua/etanol	2/6,5/91,5	10 min	30 min 100 °C
¹⁰	AA2024	MPS /agua/metanol	4/5,5/90,5	100 s	40 min 120 °C
²²	Al	MPS/agua/etanol	5/5/90	10 min	30 min 100 °C
³	Ti	MPS/VTPS/agua/propanol	1/1/3/95	15 min	1 h 110 °C
^{35,36}	AA6060	GPS/agua	1/99	10 min	60 min 93 °C
³⁷	Al	GPS/agua	1/99	10 min	1 h 120 °C
³⁸	AA2024	GPS/agua	1/99	10 min	1 h 93 °C
²⁹	AA7075	GPS/agua/metanol	1/6/93	1 min	N ₂ 25 °C
³⁹	Acero	GPS/agua/metanol	10/80/10	10-20 s	1 h 150 °C
⁶	Al	APS/agua	10/90	2 min	Aire 25 °C
¹¹	AA2024	APS/agua/metanol	4/6/90	2 min	Aire 25 °C
⁴⁰	AA2024	TESPT/agua/etanol	5/5/90	30 s	24 h 100 °C
⁴¹	Mg	BAS/agua/metanol	5/85/10	1 min	40 min 120 °C
⁴²	Al	VTES/etanol/agua	90/5/5	10 min	30 min 100 °C

ⁱ Acrónimos: GPS (glicidoxipropiltrimetoxisilano), APS (3-(trimetoxisilil)propilamina), TESPT (bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro), BAS (bis-(trietoxiamino)silano), VTES (vinyltrimetoxisilano)

Se puede proporcionar una buena adhesión entre el sustrato metálico y un polímero proporcionando reactividad química a la superficie, de modo que esté involucrada en la reacción de polimerización¹⁸. Esto se consigue con silanos organofuncionales, como es el caso del MPS. Este silano tiene la capacidad de favorecer no sólo la unión con el sustrato sino también con la pintura tipo poliéster que se aplicará sobre los sustratos^{16,43}.

La molécula de BTSE se escoge por dos razones principales³¹: porque se trata de un bisilano no funcional que puede formar hasta seis grupos silanol, aumentando así la probabilidad de reacción con la superficie metálica²³, y porque el uso de un silano no funcional evita la posibilidad de una inversión en la orientación de la molécula (*“upside-down bonding”*), que sí puede tener lugar en los silanos funcionales⁴⁴. De este modo, deberá aumentar el efecto de protección con una mayor reticulación de la capa y por tanto un aumento de la hidrofobicidad³⁰.

El uso de silanos no organofuncionales favorece el entrecruzamiento de la capa de silano. Sin embargo no se pueden emplear para favorecer la unión con la pintura, ya que carecen de un grupo funcional que sea capaz de reaccionar con ella²⁹.

Por tanto, dado que el BTSE es un silano dipodal, en la mayoría de los casos es complicada su utilización como imprimación dada su incompatibilidad con un gran número de recubrimientos. Por ello Pluddeman propone el uso de un bisilano para entrelazar una película de monosilano⁴⁵. Es decir, la utilización de un monosilano en combinación con un bisilano.

Siguiendo esta propuesta, se silanizan sustratos a partir de una mezcla de estos dos tipos de silano. Este es el caso de Rider et al.²⁵, que empleando disoluciones de BTSE y GPS, así como su mezcla, estudian la influencia de silanizar con disoluciones frescas o envejecidas. Observaron que el uso de la mezcla favorece la formación de películas ricas en silanol que se entrecruzan con el curado por calentamiento.

Sin embargo, son van Ooij y su grupo los que introducen el tratamiento en dos pasos, en el cual las muestras de aluminio son secuencialmente sumergidas en disolución de un bisilano, en este caso el BTSE, y un monosilano, el APS⁶. Comparan este tratamiento de dos pasos con el tratamiento a partir de la mezcla de los dos silanos, obteniéndose mejores resultados en el primer caso en cuanto a protección frente a corrosión.

Los grupos silanol, al otro extremo de la cadena de hidrocarburos del silano no organofuncional, que no hayan reaccionado con la superficie metálica pueden enlazar con el silano organofuncional, que será recubierto posteriormente⁴⁴. Así, la primera capa proporciona la protección frente a la corrosión y la adhesión requerida al metal, mientras la capa superior proporciona la adhesión necesaria en la interfase silano-pintura.

En el estudio que nos ocupa se siguen estas recomendaciones y se propone un proceso de silanización en dos pasos, en el que se emplea el BTSE como silano dipodal y el MPS como silano organofuncional compatible con la pintura polimérica con la que se recubrirán los sustratos de aluminio, cuyas estructuras moleculares se han mostrado en el capítulo 3 (figuras 3.2 y 3.3).

5.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la silanización en un paso se emplea una disolución acuosa de MPS al 1% hidrolizada durante 60 min, tiempo determinado como óptimo en el capítulo anterior. Se silanizan por inmersión las muestras decapadas de aluminio, analizándose la influencia de dos tiempos de inmersión en la disolución de silano, 5 y 10 min. También se estudian dos tiempos de curado, 30 y 60 min, en estufa a 100 °C para eliminar los restos de solvente.

Para la silanización en dos pasos, se emplea en primer lugar una disolución de BTSE al 1% en 6% de metanol y 93% de agua a pH 4 hidrolizada durante 72 h, en la que se silanizan las muestras por inmersión estudiando de nuevo la influencia de dos tiempos, 5 y 10 min. Seguidamente se dejan escurrir durante unos 2 min y se sumergen en la disolución de MPS durante 10 min. Las muestras silanizadas se curan en estufa a 100 °C durante tiempos de 30 y 60 min.

Para estudiar el efecto del BTSE sobre el sustrato así como el de las condiciones de silanización sobre la formación de la capa, se tratan las muestras con la disolución de este silano por inmersión durante 5 o 10 min, seguido de un curado en estufa a 100 °C durante 30 o 60 min.

En las tablas 5.2 y 5.3 se presenta un resumen de las condiciones estudiadas para la silanización en un paso y en dos pasos.

Tabla 5.2. Condiciones empleadas para la silanización en un paso.
Table 5.2. Silanization conditions for the one-step process.

Tipo de silano	t_{hidrólisis}	t_{inmersión}	t_{curado (a 100°C)}
MPS	60 min	5 min	30 min
			60 min
		10 min	30 min
			60 min
BTSE	72 h	5 min	30 min
			60 min
		10 min	30 min
			60 min

Tabla 5.3. Condiciones empleadas para la silanización en dos pasos.
Table 5.3. Silanization conditions for the two-step process.

t_{inmersión en disolución de BTSE}	t_{inmersión en disolución de MPS}	t_{curado (a 100°C)}
10 min	10 min	60 min

Con el objetivo de estudiar el efecto del uso de una disolución correctamente hidrolizada en la silanización del aluminio, se toman para el MPS otras dos disoluciones, una hidrolizada durante 30 min y otra durante 120 min, tiempos inferior y superior al óptimo respectivamente. Para el caso del BTSE se toma una disolución hidrolizada a 48 h, momento en el que la hidrólisis no se ha completado. Se silanizan las muestras por inmersión en estas disoluciones durante 10 min seguidas de un proceso de curado a 100 °C durante 60 min.

Una vez silanizados los sustratos de aluminio, se estudian mediante FTIR-RAIR las capas de silano depositadas, analizando así el grado de condensación y de unión con el sustrato metálico.

Se realizan también medidas de ángulo de contacto que permiten calcular las variaciones de la energía superficial al silanizar respecto a la muestra sin tratamiento, así como sus componentes polar y dispersiva. Las medidas de ángulo de contacto se han realizado empleando los siguientes líquidos: agua, glicerol, 1,5-pentanodiol y diiodometano.

5.3 RESULTADOS

5.3.1 Silanización de la aleación de aluminio AA6063 empleando la disolución de MPS

Las capas de silano depositadas en las condiciones recogidas en la tabla 5.2 sobre el aluminio a partir de la disolución de MPS hidrolizada durante 60 min, se analizan por espectroscopía infrarroja. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 5.1.

El primer resultado reseñable es la modificación de las bandas a números de onda elevados. La banda a 2841 cm^{-1} , resultado de las vibraciones elásticas de las uniones C-H en los grupos metoxi, no aparece en ninguno de los espectros de las muestras silanizadas. Por otro lado se aprecia el desdoble del pico a 2945 cm^{-1} , que ya aparecía como un hombro en el espectro del MPS puro (figura 4.2). Estos picos a 2943 y 2980 cm^{-1} corresponden a las vibraciones simétricas y asimétricas del enlace C-H de los grupos CH_3 respectivamente.

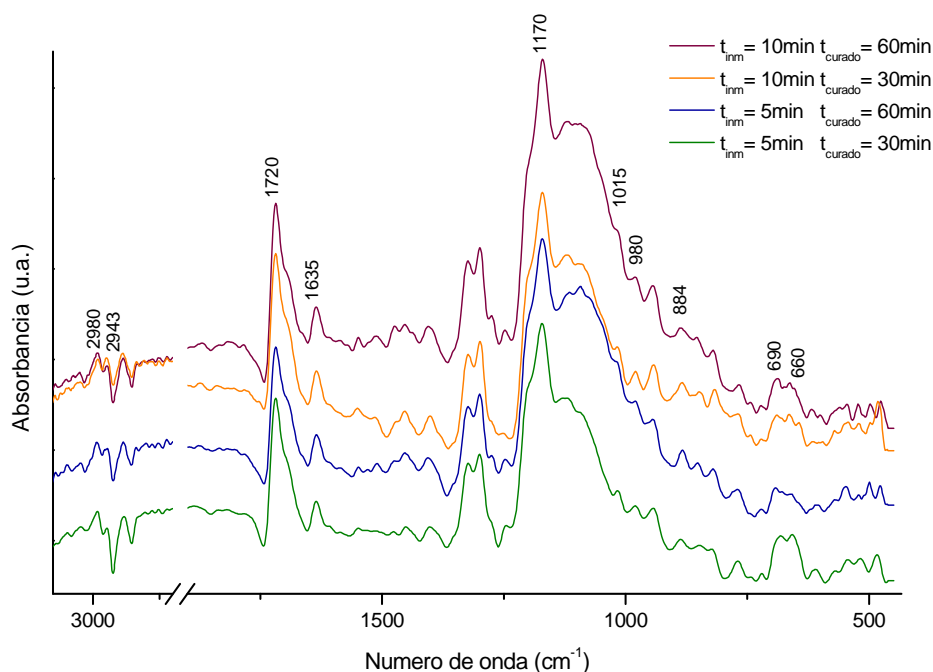


Figura 5.1. Espectros de RAIIR de los recubrimientos de silano MPS sobre aluminio obtenidos a partir de una disolución acuosa a pH 4 al 1% de MPS hidrolizada durante 60 min. Tiempos de inmersión: 5 y 10 min. Tiempos de curado: 30 y 60 min a 100°C .

Figure 5.1. RAIIR spectra of aluminium, coated with an aqueous solution of 1% MPS at pH 4 and 60 min hydrolyzed. Immersion times: 5 and 10 min. Curing times: 30 and 60 min at 100°C .

Sin embargo, es desde el punto de vista de la unión entre el silano y el aluminio, así como del entrecruzamiento o condensación de las capas de silano donde se encuentran los resultados más destacados.

Ha desaparecido totalmente la banda a 910 cm^{-1} correspondiente a los grupos Si-OH, que aparecían tras la hidrólisis, para dar lugar a la formación de enlaces Si-O-Al, observándose bandas a 884, 690 y 660 cm^{-1} . También se encuentran resultados reseñables en cuanto a la condensación de las capas. La región comprendida entre 1250 y 950 cm^{-1} es característica de las vibraciones elásticas asimétricas de los enlaces Si-O-Si⁴⁶, por lo que se emplea para el seguimiento de la extensión de la polimerización inorgánica en las películas de silano formadas sobre el aluminio.

En la figura 5.2 se observa el detalle de los espectros para las muestras silanizadas en la región indicada. La deconvolución del espectro clarifica la identificación de los picos que forman esta banda y que ya se intuían como hombros. Se pueden distinguir dos regiones. Una comprendida entre 1250 y 1150 cm^{-1} con dos picos, uno a 1203 cm^{-1} que se atribuye a los enlaces Si-CH₂ y otro a 1170 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de flexión de los grupos CH₃⁴⁷. Y otra región entre 1150 y 950 cm^{-1} que presenta una banda ancha poco definida en la que se distingue un pico a 1124 cm^{-1} con un hombro a 1092 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si^{5,48}. El hombro débil a 1075 cm^{-1} se atribuye a los enlaces Si-O⁴⁹, mientras que la pequeña banda a 1042 cm^{-1} corresponde a los enlaces Si-CH₂⁴⁷. A 1015 y 980 cm^{-1} se encuentran las bandas que ya se habían relacionado con los enlaces Si-O-Si⁴ tanto en el espectro del silano puro como en los de las disoluciones hidrolizadas.

El espectro de absorción infrarroja en la región entre 1800 y 1600 cm^{-1} , donde se detectan los modos de vibración de los dobles enlaces carbono-carbono (C=C), a aproximadamente 1630 cm^{-1} , y de los grupos carbonilo (C=O), a aproximadamente 1720 cm^{-1} , proporciona información directa sobre el proceso de polimerización orgánica en las diferentes películas formadas (figura 5.3)^{9,47}.

En la región correspondiente a los grupos carbonilo se observa el pico a 1720 cm^{-1} , correspondiente a los grupos carbonilo del MPS no hidrogenados, y un hombro a 1699 cm^{-1} , correspondiente a los grupos carbonilo hidrogenados^{9,46} cuya presencia implica la condensación de las capas de silano por hidrogenación del grupo carbonilo.

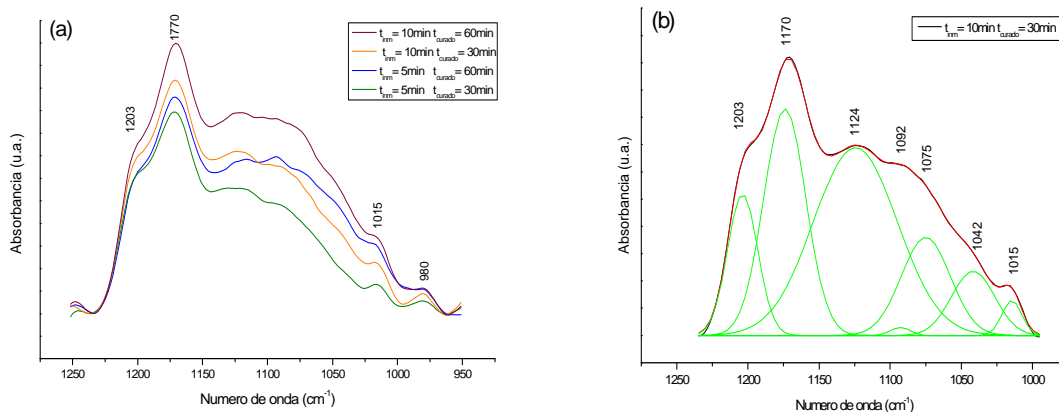


Figura 5.2. Detalle de la región entre 1250 cm^{-1} y 950 cm^{-1} (a) y deconvolución de la región entre 1250 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} (b) de los espectros de RAIR de los recubrimientos de silano MPS.

Figure 5.2. (a) Detail of $1250 - 950\text{ cm}^{-1}$ region and (b) deconvolution of $1250 - 1000\text{ cm}^{-1}$ region of RAIR spectra of MPS coatings.

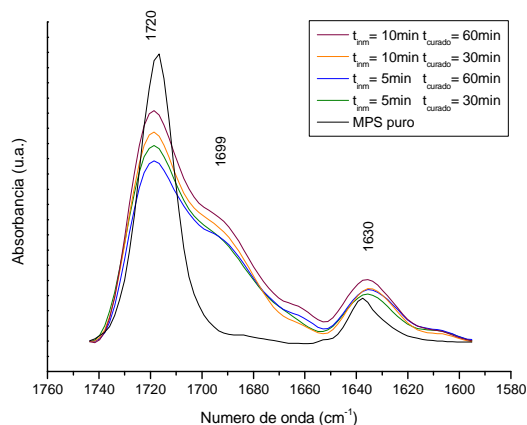


Figura 5.3. Detalle de los espectros de RAIR obtenidos para los recubrimientos de silano MPS sobre aluminio a partir de una disolución acuosa a pH 4 de MPS al 1% hidrolizada durante 60 min. Tiempos de inmersión: 5 y 10 min. Tiempos de curado: 30 y 60 min.

Figure 5.3. Detail of RAIR spectra of aluminium coated with an aqueous solution of 1% MPS at pH 4 and 60 min hydrolyzed. Immersion times: 5 and 10 min. Curing times: 30 and 60 min at 100°C .

Para estudiar la influencia del curado en estufa en la formación de las capas de silano se toman espectros de infrarrojo de muestras silanizadas frescas. Estas se han silanizado por inmersión durante 5 o 10 min en la disolución de silano, pero no han sido sometidas a un proceso de curado. Los espectros de infrarrojo se toman tras dejar escurriendo 5 min las muestras una vez silanizadas.

En la figura 5.4 se representan los espectros obtenidos para las muestras silanizadas frescas junto con aquellas que sí han sido sometidas a un proceso de curado, tomándose sólo la región del espectro en la que los cambios son más significativos. Se observan

cambios en la región entre 1150 y 950 cm^{-1} , correspondiente a los enlaces siloxano formados por condensación de las capas de silano. Estas bandas se definen y acentúan con el curado. En la región entorno a 910 cm^{-1} , correspondiente a los enlaces Si-OH, se observa una disminución clara de esta banda tras el proceso de curado, así como un aumento en la banda correspondiente a los enlaces Si-O-Al (660 y 690 cm^{-1}).

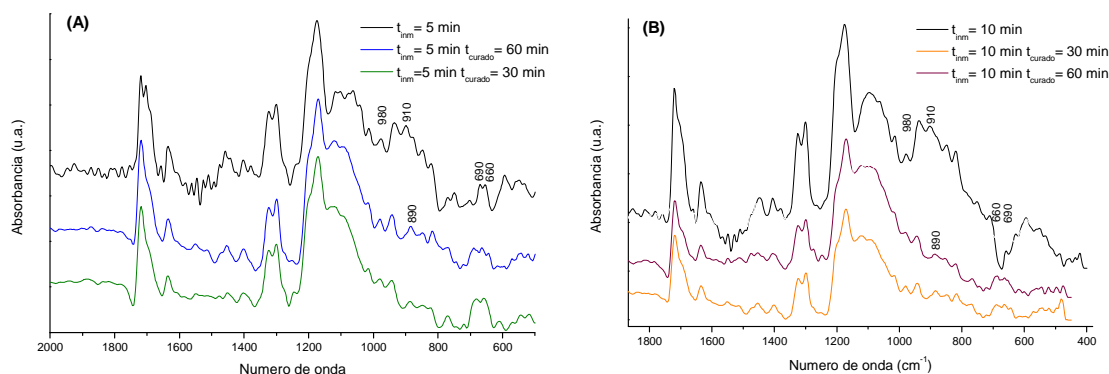


Figura 5.4. Espectros de RAIR de las muestras silanizadas por inmersión en una disolución acuosa a pH 4 de MPS al 1% hidrolizada durante 60 min, frescas y curadas en estufa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 y 60 min. Tiempos de inmersión: (A) 5 min y (B) 10 min.

Figure 5.4. RAIR spectra of aluminium, coated with an aqueous solution of 1% MPS at pH 4 and 60 min hydrolyzed, fresh (as-coated) and cured for 30 and 60 min at 100°C . Immersion times (A) 5 min and (B) 10 min.

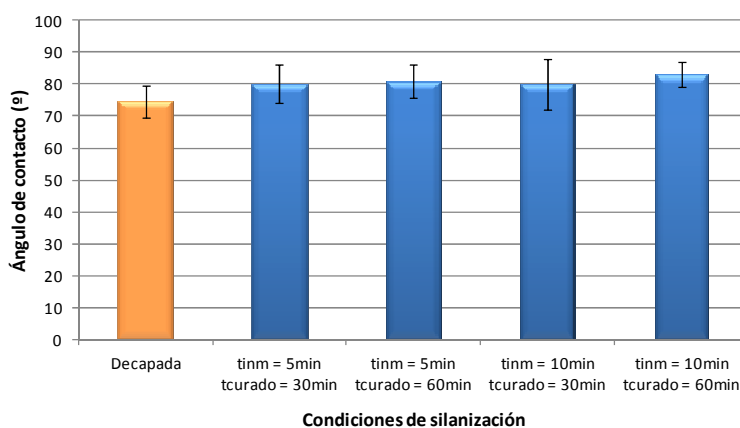


Figura 5.5. Comparación de los valores de ángulo de contacto con agua obtenidos para la muestra decapada y las muestras silanizadas con una disolución acuosa de MPS al 1% hidrolizada durante 60 min, tiempos de inmersión 5 min y 10 min, tiempos de curado 30 min y 60 min a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en estufa.

Figure 5.5. Contact angle values of water, obtained on etched aluminium and silanized aluminium with an aqueous solution of 1% MPS at pH 4 and 60 min hydrolyzed. Immersion times: 5 and 10 min. Curing times: 30 and 60 min at 100°C .

La silanización empleando la disolución de MPS produce cambios en la mojabilidad de la superficie. Los valores de ángulo de contacto del agua obtenidos tanto para la muestra decapada como silanizadas se presentan en la figura 5.5. Se observa un ligero aumento del ángulo de contacto al silanizar, a pesar de que las barras de error se solapan en algunos casos.

A partir de los valores de ángulo de contacto, se calcula la energía libre superficial de los sustratos silanizados empleando el método de OWRK como se explicó en el apartado 3.2.4. Al silanizar las muestras de aluminio se observa un descenso en los valores de energía superficial total (figura 5.6), que varía según la condición empleada. Así mismo, las componentes polar y dispersiva de la energía superficial varían. Para 5 min de inmersión y 60 min de curado se produce una disminución de la componente dispersiva, así como de la componente polar, aunque esta última variación es poco significativa.

En el resto de condiciones, la componente polar disminuye, observándose un comportamiento similar en todos los casos.

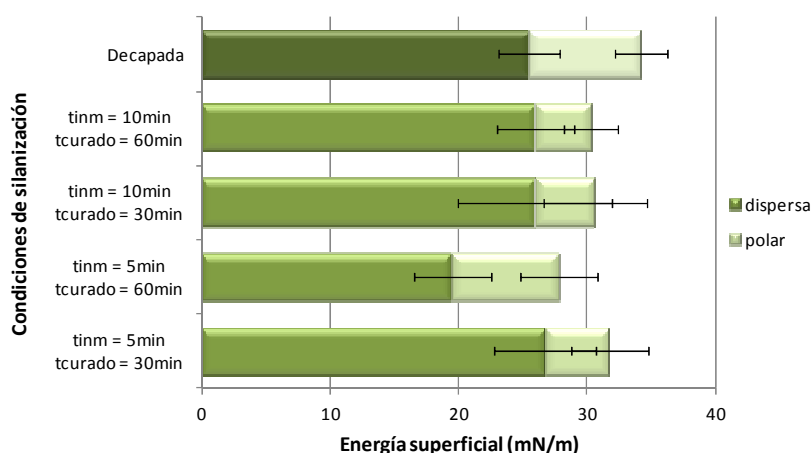


Figura 5.6. Energía libre superficial total, así como sus componentes polar y dispersiva, para la muestra decapada y las muestras silanizadas con una disolución acuosa de MPS al 1% hidrolizada durante 60 min. Tiempos de inmersión 5 y 10 min. Tiempos de curado a 100 °C: 30 y 60 min.

Figure 5.6. Surface energy (total, dispersive and polar components), of the etched aluminium and silanized aluminium with an aqueous solution of 1% MPS at pH 4 and 60 min hydrolyzed. Immersion times: 5 and 10 min. Curing times: 30 and 60 min at 100°C.

Con el objetivo de estudiar la influencia del uso de una disolución correctamente hidrolizada en la formación de las capas de silano, se preparan muestras empleando una disolución hidrolizada durante 30 min y otra durante 120 min. En el capítulo 4 se había explicado que un tiempo de 30 min es demasiado corto para la completa hidrólisis del

silano y seguían observándose grupos Si-O-C. También se vio que a 120 min las reacciones de condensación se favorecen y se pone de manifiesto el carácter cíclico del proceso de hidrólisis del silano con la reaparición de enlaces Si-O-C, por tanto la cantidad de grupos silanol disponibles para la interacción con el sustrato metálico disminuye.

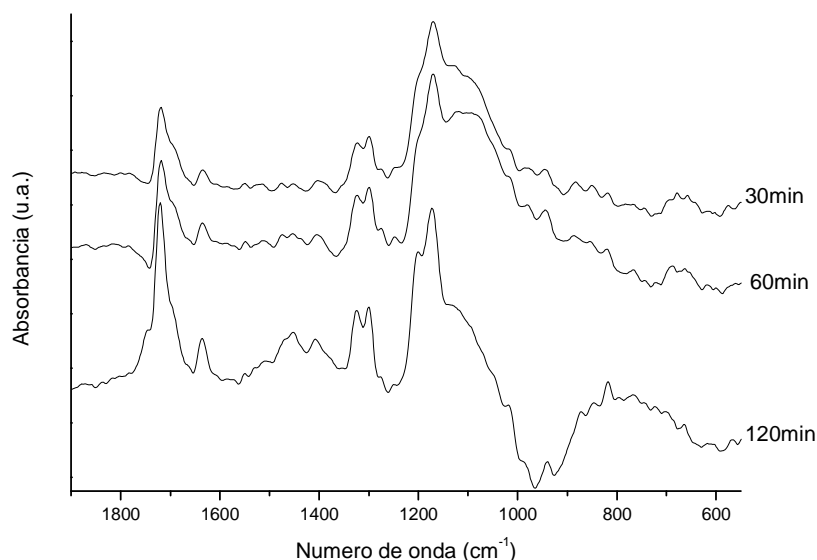


Figura 5.7. Espectros de RAIR de los recubrimientos silano de MPS sobre aluminio obtenidos por inmersión durante 10 min y curado de 60 min a 100 °C en disoluciones al 1% de silano en agua a pH 4 hidrolizadas durante 30 min, 60 min y 120 min.

Figure 5.7. RAIR spectra of aluminium coated with an aqueous solution of 1% MPS at pH 4 (hydrolyzed for 30, 60 and 120 min), by 10 min of immersion and curing for 60 min at 100 °C.

En la figura 5.7 se presentan los espectros de infrarrojo para las muestras silanizadas durante 10 min por inmersión y curadas durante 60 min a 100 °C empleando disoluciones hidrolizadas a 30, 60 y 120 min. Se observa que la banda correspondiente a los enlaces siloxano (entre 1150 y 950 cm^{-1}) es mayor para la condición silanizada con una disolución hidrolizada durante 120 min. Sin embargo, es para esta misma condición para la que las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Al están menos definidas. En ningún caso se observa la banda a 910 cm^{-1} correspondiente a los enlaces Si-OH.

El valor del ángulo de contacto con agua aumenta tras la silanización de una manera más significativa cuando se emplean las disoluciones hidrolizadas durante 60 min y 120 min (figura 5.8). El comportamiento de las muestras silanizadas con una disolución hidrolizada durante 30 min se desmarca de las otras dos condiciones con una disminución de la componente dispersiva y con un valor de la componente polar muy similar al de la decapada (figura 5.9). Sin embargo, para las otras dos condiciones, se produce un aumento de la componente dispersiva y una clara disminución de la componente polar.

Aunque la disminución de la energía superficial total es mayor al utilizar una disolución hidrolizada durante 60 min.

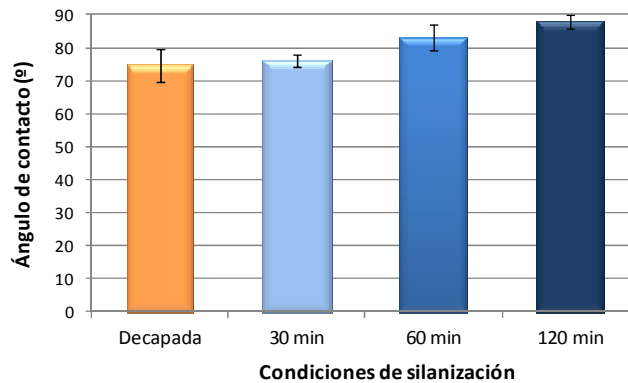


Figura 5.8. Comparación de los valores de ángulo de contacto con agua obtenidos para la muestra decapada y las muestras silanizadas con disoluciones acuosas de MPS al 1% hidrolizadas durante 30, 60 o 120 minutos. Tiempo de inmersión: 10 min. Tiempo de curado: 60 min a 100°C.

Figure 5.8. Contact angle values of water, obtained on etched aluminium and silanized aluminium with an aqueous solution of 1% MPS at pH 4 (hydrolyzed for 30, 60 and 120 min), by 10 min of immersion and curing for 60 min at 100 °C.

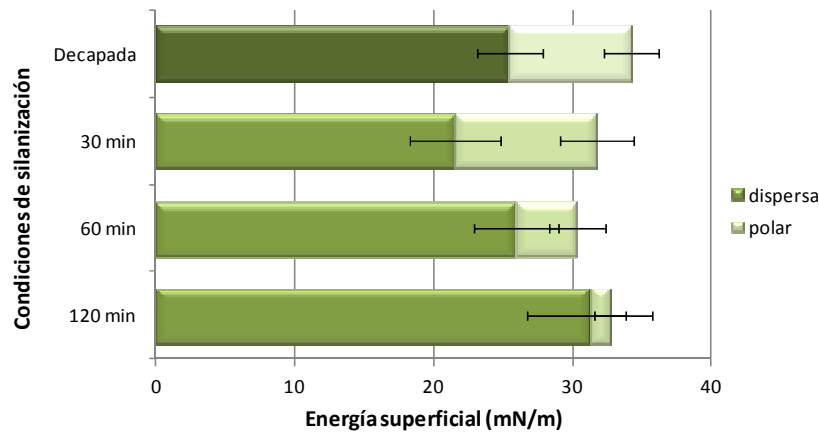


Figura 5.9. Energía libre superficial total, así como sus componentes polar y dispersiva, para la muestra decapada y las muestras silanizadas con disoluciones acuosas de MPS al 1% hidrolizadas durante 30, 60 o 120 min. Tiempo de inmersión: 10 min. Tiempo de curado: 60 min a 100 °C.

Figure 5.9. Surface energy (total, dispersive and polar components), of the etched and silanized aluminium with an aqueous solution of 1% MPS at pH 4 (hydrolyzed for 30, 60 and 120 min), by 10 min of immersion and curing for 60 min at 100 °C.

5.3.2 Silanización de la aleación de aluminio AA6063 empleando la disolución de BTSE

En la figura 5.10 se presentan los espectros de infrarrojo obtenidos para las muestras silanizadas con la disolución de BTSE hidrolizada en un tiempo de 72 h. Se estudia de nuevo la influencia de dos tiempos de inmersión, 5 y 10 min, y dos de curado, 30 y 60 min, a 100 °C.

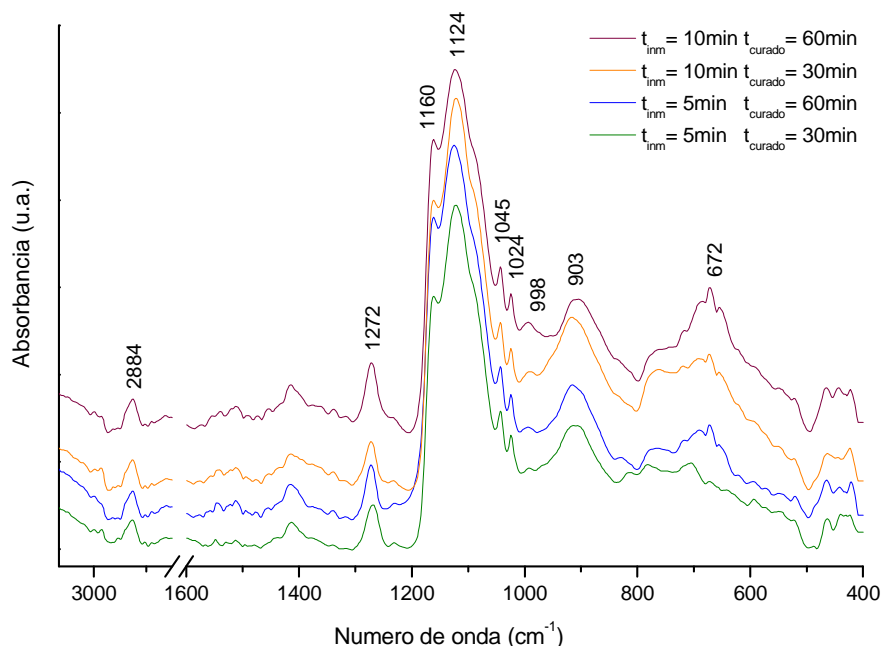


Figura 5.10. Espectros de RAIR de los recubrimientos de silano BTSE sobre aluminio obtenidos a partir de una disolución 1% de BTSE en una mezcla de agua (93%) y metanol (6%) hidrolizada durante 72 h. Tiempos de inmersión: 5 y 10 min. Tiempos de curado 30 y 60 min a 100 °C.

Figure 5.10. RAIR spectra of aluminium coated with a 1% BTSE solution in water and methanol (93/6 ratio), hydrolyzed for 72 h. Immersion times: 5 and 10 min. Curing times: 30 and 60 min at 100°C.

Tras la silanización por inmersión y el curado, desaparecen los picos a 2973 y 2927 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones elásticas asimétricas de los grupos CH_3 y CH_2 respectivamente. Sin embargo, se observa un pico a 2884 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de los enlaces CH_2 .

Resultan de mayor interés sin embargo, los cambios producidos en las vibraciones de los enlaces silanol y la formación de enlaces de condensación o de unión con el sustrato. La región comprendida entre 1250 y 950 cm^{-1} , característica de las vibraciones elásticas asimétricas de los enlaces siloxano (Si-O-Si), se emplea para seguir la evolución de la

polimerización inorgánica de las películas de silano. Por tanto la banda ancha con máximo a 1124 cm^{-1} y un hombro a 1087 cm^{-1} es característica de las vibraciones de estos enlaces siloxano²⁵ formados como productos de condensación, así como el pico a 1160 cm^{-1} . Los picos a 1045 cm^{-1} y a 1024 cm^{-1} también se asignan a los enlaces Si-O-Si²⁵.

Las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-C que se asignaban en esta región a 1100 y 1072 cm^{-1} y que desaparecían para la disolución hidrolizada, no vuelven a formarse en el caso de las muestras silanizadas, como se puede observar en la figura 5.11. En esta figura se muestra la deconvolución del espectro en esta región para una de las condiciones de silanización. Aunque la intensidad de los picos pueda variar, la deconvolución es la misma para todas las condiciones analizadas, resolviéndose tres picos característicos a 1160 , 1124 y 1087 cm^{-1} . Tampoco aparecen las bandas que se encontraban a números de onda de 1442 y 951 cm^{-1} en el silano puro, correspondientes a los enlaces Si-O-C, y que desaparecían como resultado de un correcto proceso de hidrólisis.

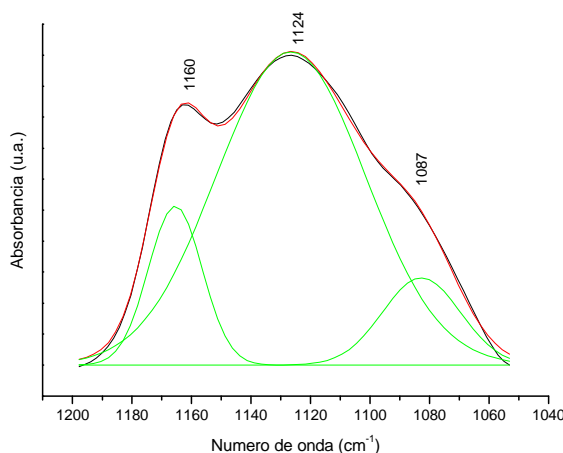


Figura 5.11. Deconvolución de la región comprendida entre 1200 y 1060 cm^{-1} en el espectro de la muestra silanizada con BTSE durante 5 min de inmersión y curada a 100°C durante 60 min.

Figure 5.11. Deconvolution of the $1200 - 1060\text{ cm}^{-1}$ region of RAIR spectrum of BTSE coatings on aluminium. Immersion time: 5 min. Curing time: 60 min at 100°C .

En el silano hidrolizado se observó una banda a 920 cm^{-1} que se asignó a los enlaces Si-OH. Como se puede observar en la figura 5.12, que compara el espectro del silano puro con el de la disolución y el de la muestra silanizada mediante la condición de 10 min de inmersión y 60 min de curado, esta banda desaparece dando lugar a la formación de otra con máximo a 900 cm^{-1} , que se asigna a los enlaces Si-O-Al, como se hizo en esta región para el MPS.

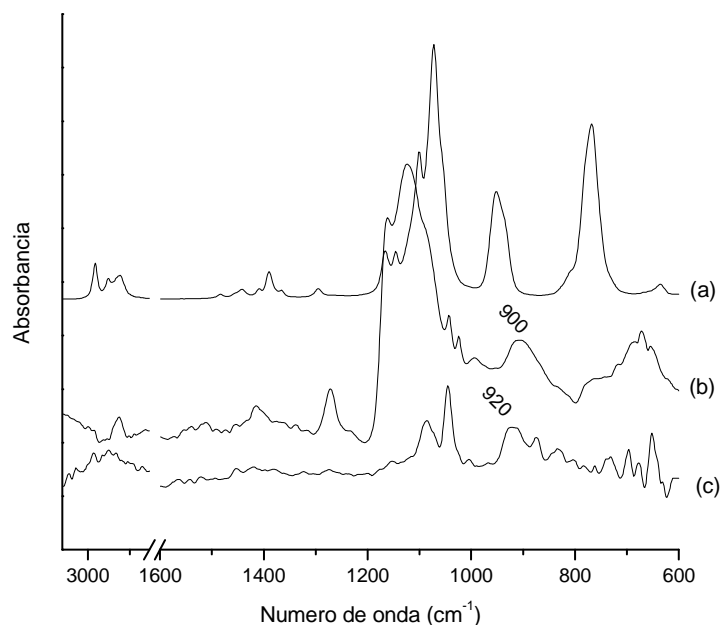


Figura 5.12. Comparación de los espectros de infrarrojo para el BTSE puro (a), la disolución de BTSE hidrolizada durante 72 h que se emplea para silanizar (c) y la muestra silanizada para 10 min de inmersión y 60 min de curado a 100 °C (b).

Figure 5.12. Comparison of RAIR spectra for (a) pure BTSE, (b) silanized sample during 10 min of immersion and 60 min curing at 100 °C and (c) 72 h hydrolysed BTSE.

El mayor desplazamiento de este pico a números de onda menores se observa para la condición de 10 min inmersión y 60 min de curado. Si además se comparan estos espectros con aquellos tomados para las disoluciones frescas (figura 5.13), es decir sin curar en estufa, se observa como la banda que sí aparece a 920 cm^{-1} para estas últimas, como ocurría en el espectro de la disolución hidrolizada, se desplaza a números de ondas menores al producirse el curado. Este desplazamiento es mayor para la condición de 10 min de inmersión y 60 min de curado.

La banda a 670 cm^{-1} corresponde a los enlaces Si-O-Al que se forman como resultado de la unión del silano con el sustrato. Esta banda se define y aumenta al incrementar el tiempo de curado y el tiempo de inmersión, siendo a 10 min de inmersión y 60 min de curado cuando se observa con una mayor claridad, además de que parece aumentar respecto al resto de condiciones.

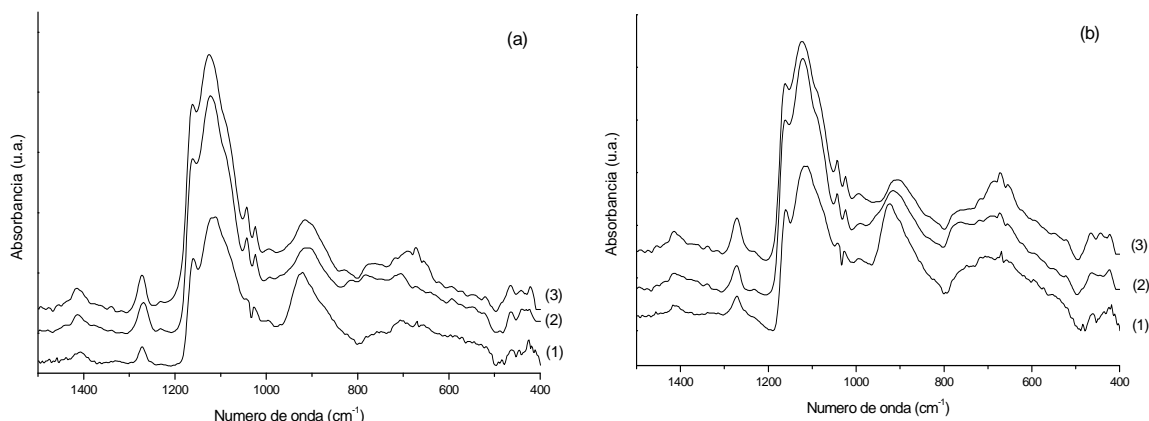


Figura 5.13. Comparación de los espectros de RAIR para muestras silanizadas con BTSE por inmersión durante 5 min (a) y 10 min (b): (1) sin curado, (2) curado durante 30 min a 100 °C y (3) curado durante 60 min a 100 °C.

Figure 5.13. Comparison of RAIR spectra for silanized aluminium with BTSE, immersed (a) 5 min and (b) 10 min: (1) uncured, (2) cured for 30 min at 100 °C and (3) cured for 60 min at 100 °C.

Los valores de ángulo de contacto con agua obtenidos para las muestras silanizadas con la disolución de BTSE se muestran en la figura 5.14. Se incluye el valor obtenido para la muestra decapada a modo comparativo. Se observa un aumento del ángulo de contacto con agua al silanizar las muestras con BTSE. Sin embargo, no se encuentran diferencias significativas entre las distintas condiciones, produciéndose en todos los casos un aumento similar.

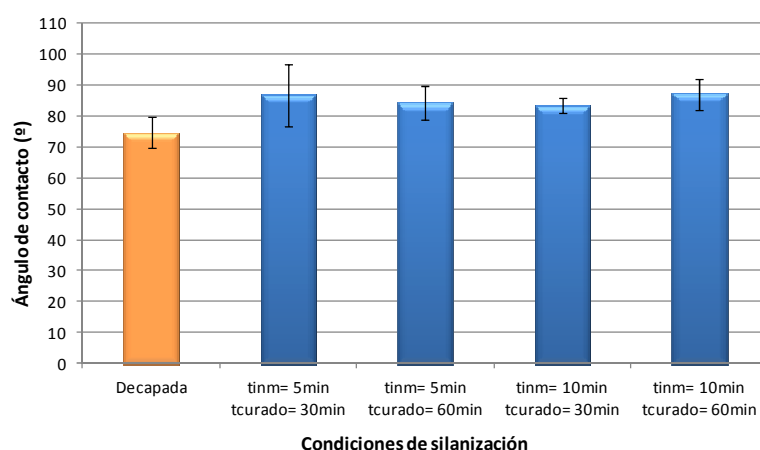


Figura 5.14. Comparación de los valores de ángulo de contacto con agua obtenidos para la muestra decapada y las muestras silanizadas con una disolución de BTSE al 1% en agua (93%) y metanol (6%) hidrolizada durante 72 h, tiempos de inmersión de 5 min y 10 min y tiempos de curado de 30 min y 60 min a 100 °C en estufa.

Figure 5.14. Contact angle values of water, obtained on etched and silanized aluminium with an aqueous solution of 1% BTSE at pH 4 with 93% water and 6% methanol and hydrolyzed for 72 h. Immersion times: 5 and 10 min. Curing times: 30 and 60 min at 100 °C.

Se calcula la energía superficial de los sustratos silanizados por el método de OWRK. Los resultados se presentan en la figura 5.15, incluyendo de nuevo a modo comparativo los valores obtenidos para la muestra decapada. El valor total de la energía superficial disminuye en todos los casos tras la silanización, siendo menor esta disminución para la muestra silanizada a 10 min de inmersión y 60 min de curado.

Se observa una disminución de la componente polar en todos los casos, exceptuando aquel en el que la silanización se lleva a cabo según la condición de 10 min de inmersión y 60 min de curado. La variación de la componente dispersiva es más aleatoria. Se produce una disminución de dicha componente para las condiciones curadas durante 30 min. Sin embargo, si el curado se realiza en un tiempo de 60 min se produce un aumento, que es aún mayor en el caso de 10 min de inmersión.

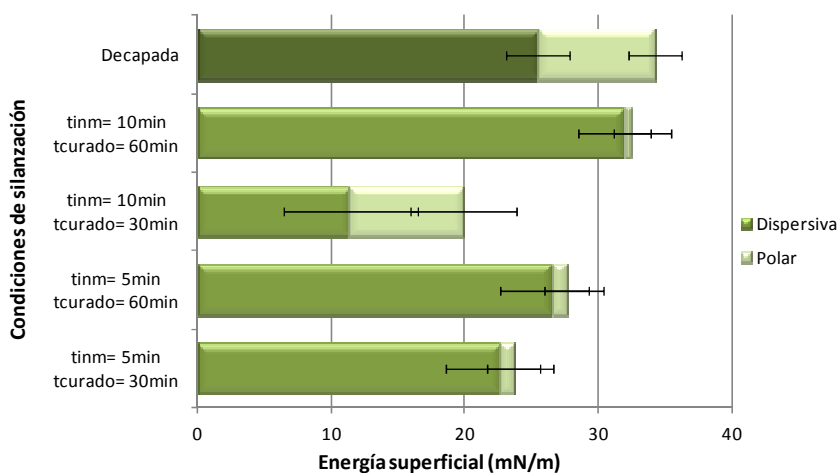


Figura 5.15. Energía libre superficial total, así como sus componentes polar y dispersiva, para la muestra decapada y las muestras silanizadas con una disolución BTSE al 1% en una mezcla de agua (93%) y metanol (6%) hidrolizada durante 72 h. Tiempos de inmersión: 5 y 10 min. Tiempos de curado a 100 °C: 30 y 60 min.

Figure 5.15. Surface energy (total, dispersive and polar components), of etched and silanized aluminium with an aqueous solution of 1% BTSE at pH 4 with 93% water and 6% methanol and hydrolyzed for 72 h. Immersion times: 5 and 10 min. Curing times: 30 and 60 min at 100 °C.

5.3.3 Efecto de la silanización en dos pasos, empleando las disoluciones de BTSE y MPS, en la energía superficial de la aleación de aluminio AA 6063

Como se ha explicado en la introducción de este capítulo, el BTSE se emplea en un proceso de silanización de dos pasos. En primer lugar se silaniza con la disolución de BTSE y seguidamente se emplea la disolución de MPS. De modo que en el proceso de silanización en dos pasos se combinan las condiciones que se han encontrado como óptimas o más favorables para estos dos silanos por separado. Así se silaniza en primer lugar empleando el BTSE por inmersión de las muestras en la disolución durante 10 min, acto seguido se sacan las muestras y se dejan escurrir al aire durante 2 min, a continuación se sumergen en la disolución de MPS durante otros 10 min para dejarlas escurrir 5 min antes de proceder al curado de las mismas durante 60 min a 100 °C (tabla 5.3). Una vez curadas, se miden los ángulos de contacto y se calcula la energía superficial.

Tras la silanización en dos pasos se observa un ligero aumento del ángulo de contacto con agua comparado con las muestras silanizadas sólo con un silano (figura 5.16). Para la energía superficial se observa una disminución notable respecto a la muestra en la que sólo se empleó un silano (figura 5.17). La adición de MPS sobre el BTSE produce una superficie con una energía superficial de 22.94 mN/m que hará que sea más resistente al mojado.

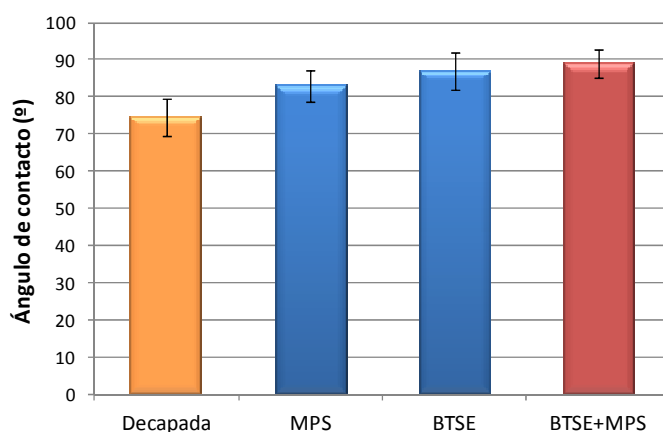


Figura 5.16. Ángulo de contacto con agua para la muestra decapada, silanizadas en un paso con una disolución MPS o de BTSE y en dos pasos con BTSE y MPS.

Figure 5.16. Contact angle values of water, obtained on etched aluminium, one-step silanized aluminium with MPS or BTSE, and two-step silanized aluminium with BTSE and MPS.

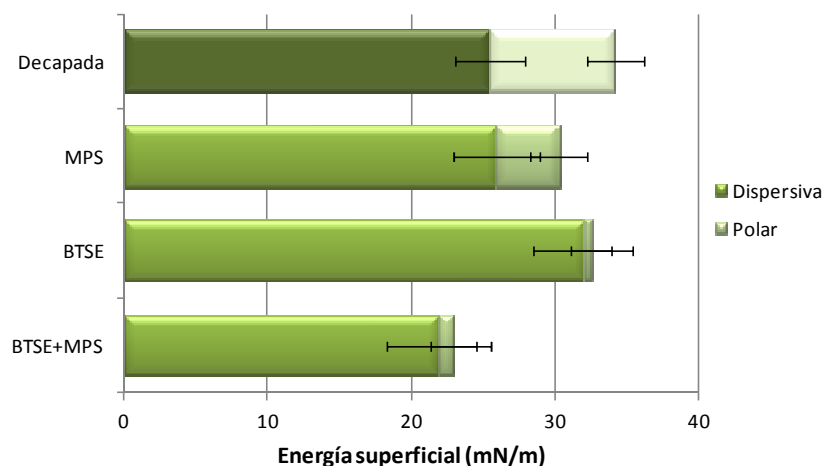


Figura 5.17. Energía libre superficial total, así como sus componentes polar y dispersiva, para la muestra decapada, silanizadas en un paso con una disolución MPS o de BTSE y en dos pasos con BTSE y MPS.

Figure 5.17. Surface energy (total, dispersive and polar components), of etched aluminium, one-step silanized aluminium with MPS or BTSE, and two-step silanized aluminium with BTSE and MPS.

5.4 DISCUSIÓN

5.4.1 Silanización de la aleación de aluminio AA 6063 empleando la disolución de MPS

En los espectros de infrarrojo de las capas de silano depositadas sobre el aluminio a partir de la disolución de MPS (figura 5.1) no se observa la banda a 2841 cm^{-1} en ninguno de los espectros de las muestras silanizadas estudiadas. Esta banda, que aparecía en el silano puro, desaparece como resultado de un correcto proceso de hidrólisis, como se observó en los espectros de ATR de la disolución (capítulo 4). Durante este proceso los grupos O-CH_3 son sustituidos por grupos -OH que serán los responsables de la unión con el sustrato y del entrecruzamiento de las capas y por tanto, estas bandas no deben aparecer en los espectros de las capas de silano.

Es decisiva la desaparición de la banda a 910 cm^{-1} asociada a los grupos Si-OH que reaccionan espontáneamente con el sustrato dando lugar a la formación de enlaces Si-O-Al y por tanto al crecimiento de las bandas asociadas a esta vibración que se asignan a números de onda de 884 , 690 y 660 cm^{-1} . El análisis semicuantitativo de estas bandas de absorción se muestra en la figura 5.18. Se ha calculado su área normalizándola respecto al pico a 1450 cm^{-1} , cuya intensidad no debe cambiar durante el proceso ya que corresponde

a las vibraciones de deformación de los enlaces C-H en las uniones CH₂. Este pico ya se había empleado en la normalización de los espectros de ATR al estudiar la evolución de la disolución. Para la condición con un mayor tiempo de inmersión y de curado se encuentra una mayor formación de grupos Si-O-Al y por tanto es para la que la unión con el sustrato es más efectiva.

La condensación de las capas de silano es igualmente importante ya que afecta directamente a su futuro comportamiento frente a corrosión. Durante el curado, los grupos Si-OH que no han reaccionado con el sustrato metálico se convierten en uniones Si-O-Si liberando agua (H₂O) como producto secundario. El metanol (CH₃OH) y el agua, formados como productos secundarios de la hidrólisis y de la unión del silano con el sustrato, pueden ser eliminados rápidamente de la película de silano a altas temperaturas, completando así el proceso de silanización.

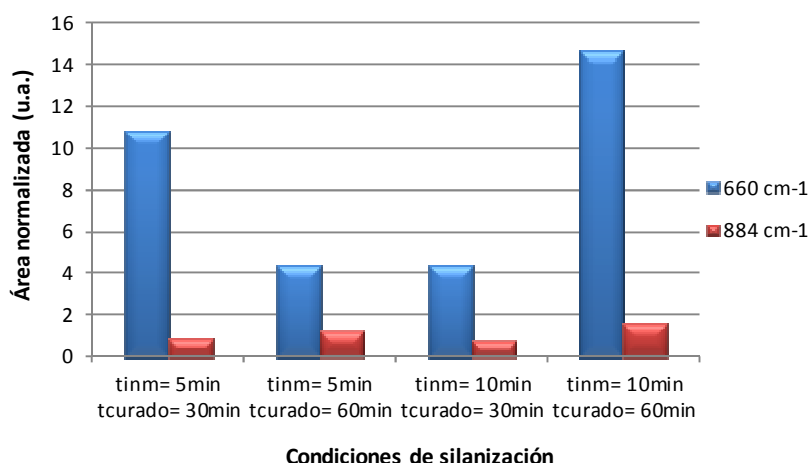


Figura 5.18. Resultados de la integración de los picos Si-O-Al en los espectros de RAIR de los recubrimientos de silano sobre el aluminio, obtenidos a partir de una disolución acuosa a pH 4 de MPS al 1% hidrolizada durante 60 min. Tiempos de inmersión: 5 y 10 min. Tiempos de curado: 30 y 60 min a 100 °C.

Figure 5.18. Integration of RAIR spectra Si-O-Al peaks of aluminium coated with an aqueous solution of 1% MPS at pH 4 and hydrolyzed for 60 min. Immersion times: 5 min and 10 min. Curing times: 30 and 60 min at 100°C.

Cuando los polimetacriloxipropilsilesquioxanos tienen una estructura muy aleatoria, se espera que aparezcan bandas anchas correspondientes a los siloxanos en el rango entre 1150 y 950 cm⁻¹^{28,46}. Así se observa una banda ancha poco definida en esta región (figura 5.2) que se asigna a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si y que permite estudiar la polimerización inorgánica de las películas de silano. La integración de la banda en esta región para los espectros de las muestras silanizadas en las distintas condiciones de

inmersión y curado permite estudiar la influencia de dichas condiciones en la condensación de las capas de silano.

Al comparar los espectros obtenidos para las silanizadas frescas y los correspondientes a las muestras que sí han sido sometidas a un proceso de curado (figura 5.4), se ve claramente la desaparición del pico a 910 cm^{-1} , correspondiente a los enlaces Si-OH. Las bandas asignadas a los enlaces Si-O-Al aumentan y se definen tras el proceso de curado, así como las correspondientes a los enlaces siloxanos (región entre 1150 y 950 cm^{-1}). Sin embargo, esto se verá más claramente a partir de la integración y normalización de estos picos que se realiza a continuación.

Se presenta en la figura 5.19 el área normalizada resultante de dicha integración, tanto para las muestras silanizadas frescas como curadas. Se muestran, por tanto, dos series de datos: aquellos correspondientes a las muestras silanizadas por inmersión durante 5 y 10 min en la disolución de silano que no han sido sometidas a un proceso de curado y aquellas en las que se realiza el curado a 100 °C durante 30 o 60 min. Esta comparativa permite analizar la influencia del curado en el entrecruzamiento de la capa, así como la influencia del tiempo en estufa.

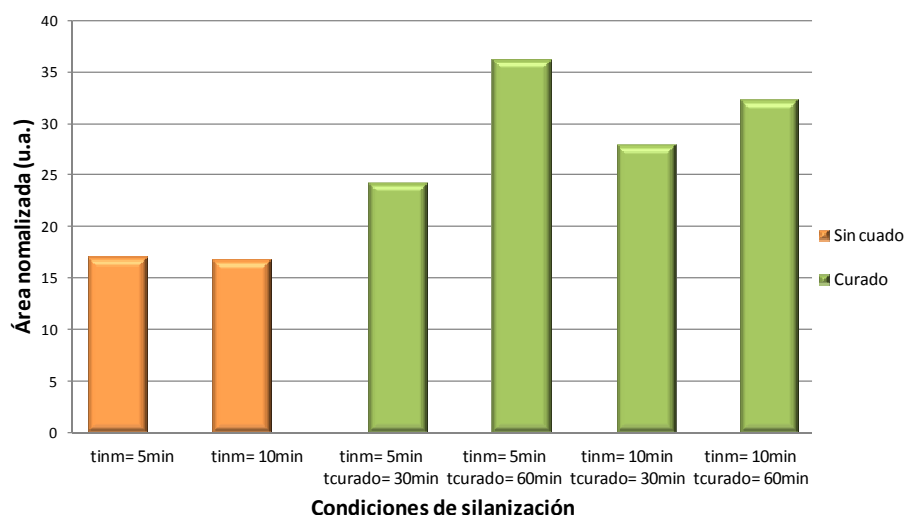


Figura 5.19. Área normalizada de la región comprendida entre 1150 y 950 cm^{-1} para muestras silanizadas con MPS en tiempos de inmersión de 5 y 10 min. Se compara además el efecto del curado a tiempos de 30 y 60 min a 100 °C en estufa.

Figure 5.19. Standardized area of MPS coated aluminium at $1150 - 950\text{ cm}^{-1}$ RAIR spectra region. Immersion times: 5 min and 10 min. Curing times: 30 and 60 min at 100 °C .

A partir de la integración de la banda correspondiente a los enlaces siloxano se confirma lo que se intuía a partir de las gráficas. El curado aumenta la condensación de las capas tanto a un tiempo de 30 min como de 60 min. Si se observa la serie correspondiente a las

muestras curadas, se ve además como a mayor tiempo de curado (60 min) se produce una mayor condensación.

Durante la silanización también tienen lugar procesos de polimerización orgánica. Es la región del espectro en la que se detectan los modos de vibración de los grupos C=C y C=O la que proporciona información sobre estos procesos en las películas de silano (figura 5.3)^{9,47}.

En el espectro del silano puro se observaba un pico claro a 1717 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo no hidrogenado. Sin embargo los grupos carbonilo del MPS hidrolizado forman puentes de hidrógeno con los grupos silanol desplazándose sus señales a frecuencias más bajas⁴⁶. Así, este pico a 1717 cm^{-1} se convierte en una banda ancha al silanizar. De la deconvolución del espectro en la región comprendida entre 1745 cm^{-1} y 1670 cm^{-1} , asumiendo un perfil gaussiano (figura 5.20), se resuelven fácilmente dos bandas: una a 1720 cm^{-1} correspondiente a los grupos carbonilo del MPS no-hidrogenados y otra a 1699 cm^{-1} correspondiente a los grupos carbonilo hidrogenados^{9,46}, cuya presencia implica la existencia de MPS en fase oligómera.

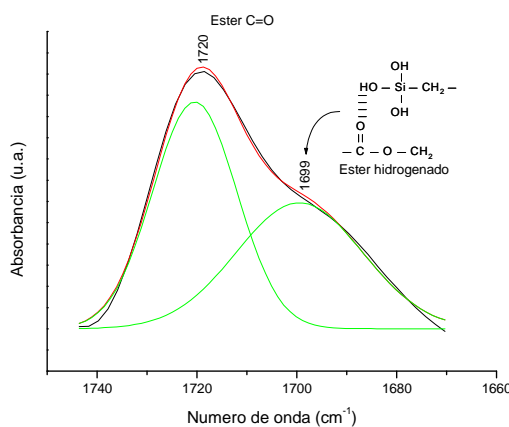


Figura 5.20. Deconvolución de la región entre 1745 y 1650 cm^{-1} en el espectro de la muestra silanizada con una disolución acuosa a pH 4 de MPS al 1% hidrolizada durante 60 min. Tiempo de inmersión: 5 min. Tiempo de curado: 60 min a 100°C .

Figure 5.20. Deconvolution of $1745 - 1650\text{ cm}^{-1}$ RAIR spectra region of MPS coated aluminium region. Silanization carried out with an aqueous solution of 1% MPS at pH 4, hydrolyzed for 60 min. Immersion time: 5 min. Curing time: 60 min at 100°C .

Los grupos silanol formados como producto de la hidrólisis no sólo se emplean en la unión con la superficie, también en la condensación del silano dando lugar a estructuras complejas por medio de enlaces Si-O-Si y también por la hidrogenación de los grupos carbonilo.

Al deconvolucionar se puede calcular el área de las bandas gaussianas obtenidas, que se relaciona con la concentración de los enlaces químicos correspondientes. De la integración de los picos correspondiente con los grupos carbonilo y normalización de las áreas obtenidas se encuentra que hay más grupos carbonilo no hidrogenados que hidrogenados en todas las condiciones de silanización estudiadas (figura 5.21). Esto implica que aunque las moléculas de silano tienen una tendencia clara a la condensación, no todas condensan, observándose un comportamiento similar para todas las condiciones.

Los valores de ángulo de contacto del agua con la superficie, así como la energía superficial del sustrato proporcionan información relevante sobre diferentes aspectos como la mojabilidad, hidrofobicidad o polaridad de los sustratos.

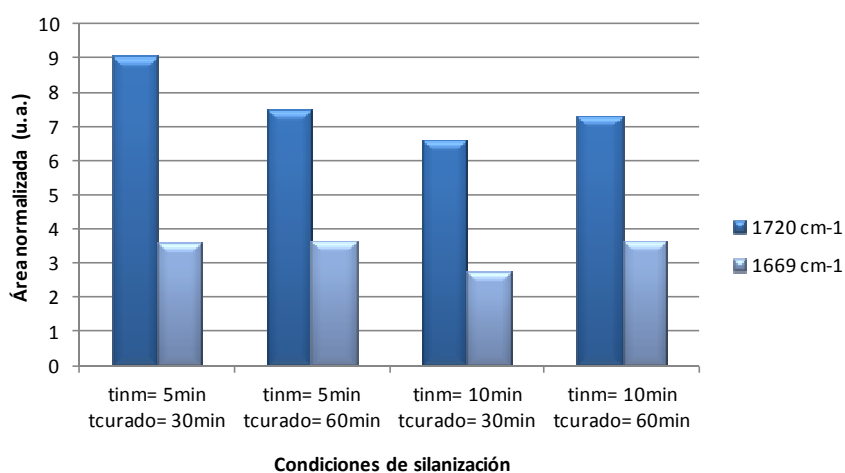


Figura 5.21. Resultados de la integración de las bandas a 1720 y 1698 cm⁻¹ de los espectros de RAIR obtenidos para las capas de silano sobre aluminio a partir de una disolución acuosa a pH 4 de MPS al 1% hidrolizada durante 60 min. Tiempos de inmersión: 5 y 10 min. Tiempos de curado: 30 y 60 min.

Figure 5.21. Integration of 1720 and 1698 cm⁻¹ RAIR bands of MPS silanized aluminium with an aqueous solution of 1% MPS at pH 4, hydrolyzed for 60 min. Immersion times: 5 min and 10 min. Curing times: 30 and 60 min at 100°C.

El aumento del ángulo de contacto con agua al silanizar (figura 5.5) implica que la silanización con MPS produce una superficie con una hidrofobicidad ligeramente mayor que el sustrato desnudo. La formación de grupos siloxano, favorece la hidrofobicidad de la capa y disminuye la absorción de agua. Por tanto ofrecerá una mayor protección al sustrato de aluminio. Un tiempo de curado insuficiente puede originar capas poco condensadas, lo que favorecería el paso de agua al sustrato. Un tiempo de inmersión corto produce una capa más delgada de silano que será más irregular y porosa. Se debe tener en cuenta que se están empleando disoluciones con una concentración muy baja de silano.

La variación en los valores de ángulo de contacto con agua se traduce en una disminución en los valores de energía superficial total de las muestras silanizadas si se comparan con la muestra decapada (figura 5.6).

La mayor disminución se observa para 5 min de inmersión y 60 min de curado. Sin embargo, su componente dispersiva disminuye respecto a la de la muestra decapada, comportamiento diferente al resto de condiciones, y su componente polar disminuye muy ligeramente. Puede deberse a que el recubrimiento no es homogéneo, dejando grupos Al-OH sin reemplazar, es decir, sitios activos sin recubrir, de modo que la unión del silano con el sustrato no es buena. Se había observado una baja cantidad de enlaces Si-O-Al en los espectros de infrarrojo, indicando que para un tiempo de inmersión corto, 5 min, un tiempo de curado de 60 min es elevado, provocando un comportamiento anómalo respecto al resto de condiciones.

El resto de condiciones estudiadas tienen un comportamiento similar, produciéndose un aumento de la componente dispersiva y una disminución de la polar²⁷. Esto debería observarse en todos los casos debido a un aumento en la cantidad de Si¹⁸.

La polaridad de la muestra decapada se puede explicar por el hecho de que toda superficie de aluminio no tratada se encuentra más o menos hidratada, es decir cubierta por grupos hidroxilo¹⁸. De modo que las variaciones en las componentes polar y dispersiva al silanizar se deben a la sustitución de los grupos Al-OH, polares, por enlaces Si-O-Al y Si-O-Si¹⁸.

La disminución de la componente polar, que ocurre en mayor medida para la condición de 10 min de inmersión y 60 min de curado, confirma los resultados que se han obtenido por espectroscopía de infrarrojos, ya que esta condición era la que más enlaces Si-O-Al presentaba (figura 5.18), aunque también estará influenciado por la formación de la red de siloxanos (figura 5.19). Por tanto esta condición favorece la unión del silano con el sustrato así como el entrecruzamiento de la capa y disminuye su mojabilidad.

Para comparar los efectos que produce en la silanización el uso de disoluciones parcialmente hidrolizadas (30 min) o con tiempos de hidrólisis superiores al óptimo (120 min), se silanizan muestras con estas disoluciones para un tiempo de inmersión de 10 min y curado de 60 min a 100 °C. De este modo se puede comparar con las muestras silanizadas a partir una disolución hidrolizada durante 60 min.

El tiempo de curado parece suficiente en los tres casos ya que la banda a 910 cm^{-1} correspondiente a los enlaces Si-OH no aparece en ninguno de los espectros (figura 5.7).

Es coherente observar una mayor banda asociada a los enlaces Si-O-Si formados por condensación para la condición de 120 min de hidrólisis, ya que la disolución está más condensada antes de emplearla para la silanización. Un tiempo de hidrólisis superior a 60 min favorece las reacciones de condensación entre los grupos silanol hidrolizados.

Del análisis semicuantitativo de los espectros de infrarrojo para las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Al, se deduce que la mejor unión al sustrato se produce al utilizar la disolución hidrolizada durante 60 min (figura 5.22). Para 120 min de hidrólisis se produce una unión muy pobre ya que la disolución contenía muchas especies condensadas y empezaban a revertirse las reacciones de hidrólisis, poniéndose de manifiesto el carácter cíclico del proceso con la reaparición de grupos Si-O-C, disminuyendo así la cantidad de grupos silanol (Si-OH) disponibles para la reacción con el sustrato.

Para 30 min de hidrólisis se había mostrado que aún quedaban cadenas de Si-O-C por hidrolizar. La condensación es escasa a este tiempo y 10 min de inmersión parecen favorecer que continúe el proceso de hidrólisis durante la silanización y por tanto se produzca una buena unión con el sustrato, aunque no se alcance el comportamiento de la disolución hidrolizada durante 60 min.

Las muestras silanizadas con disoluciones hidrolizadas durante 60 y 120 min tienen un comportamiento similar en términos de la variación del ángulo de contacto con agua y de la energía superficial. Sin embargo, la explicación para este comportamiento es distinta en cada caso.

En el primer caso, la disminución de la componente polar se debe principalmente a la disminución de los grupos -OH en la superficie metálica (Al-OH) por su sustitución por enlaces Si-O-Al. Sin embargo, al emplear la disolución hidrolizada durante 120 min, el aumento de la componente dispersiva se debe principalmente a los enlaces siloxano.

En el caso de la disolución hidrolizada durante 30 min, los enlaces Si-O-C sin hidrolizar hacen que la componente polar sea mayor que en el resto de condiciones.

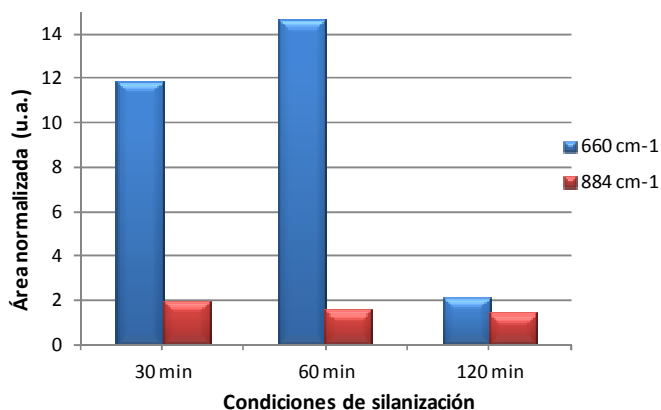


Figura 5.22. Resultados de la integración de las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Al en los espectros de RAIR de los recubrimientos silano sobre el aluminio obtenidos a partir de disoluciones de MPS al 1% en agua a pH 4 hidrolizadas durante 30 min, 60 min o 120 min. Tiempo de inmersión: 10 min. Tiempo de curado: 60 min a 100 °C.

Figure 5.22. Integration of Si-O-Al peaks of RAIR spectra of MPS silanized aluminium with an aqueous solution of 1% MPS at pH 4, hydrolyzed for 30, 60 and 120 min. Immersion time: 10 min. Curing time: 60 min at 100°C.

5.4.2 Silanización de la aleación de aluminio AA 6063 empleando la disolución de BTSE

Tras la silanización por inmersión y el curado empleando la disolución de BTSE se observan cambios en los espectros de infrarrojo. El primer hecho destacable es la desaparición de los picos a 2973 y 2927 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones elásticas asimétricas de los grupos CH_3 y CH_2 respectivamente, como resultado de un correcto proceso de hidrólisis y de curado. El pico a 2884 cm^{-1} , debido a las vibraciones de los enlaces CH_2 en la molécula de BTSE, aparece como consecuencia de la pérdida de la simetría de la molécula.

En la región comprendida entre 1250 y 950 cm^{-1} , característica de las vibraciones de los enlaces siloxano (Si-O-Si), se ha destacado la presencia de bandas asociadas a estos enlaces²⁵, como la banda con máximo a 1124 cm^{-1} y los picos a 1045 y a 1024 cm^{-1} . Para el APS, otros autores encuentran también la formación de una banda fuerte a 1127 cm^{-1} con un hombro a 1045 cm^{-1} y un pico en torno a 1160 cm^{-1} , ambos atribuidos a los enlaces Si-O-Si, mostrando que algunos de los grupos silanol han condensado formando una red de siloxanos sobre el aluminio tal y como se esperaba⁶.

En el espectro del silano puro se habían observado dos picos, uno a 1166 cm^{-1} , que correspondía a los enlaces $\text{O-C}_2\text{H}_5$, y otro a 1145 cm^{-1} , que correspondía a las vibraciones

Si-C-C-Si, y que se convertían en un pico a 1150 cm^{-1} en el espectro de la disolución asociado a los enlaces Si-O-Si producto de la condensación. Al aumentar el grado de entrecruzamiento como resultado de la deposición de la capa de silano sobre el sustrato y de su curado, el pico asignado a los enlaces Si-O-Si se desplaza a mayores números de onda, observándose un hombro a 1160 cm^{-1} ^{6,25}.

Algo similar ocurre en el caso del pico a 1024 cm^{-1} . Este se observaba para la disolución a 1015 cm^{-1} y también correspondía a enlaces Si-O-Si. Sin embargo, al aumentar el grado de condensación se desplaza a longitudes de onda mayores.

Las bandas características de los enlaces Si-O-C no se observan en los espectros de las muestras silanizadas, lo que indica que la disolución se mantiene estable y se favorecen el anclaje con el sustrato y la condensación de la capa.

Como consecuencia del proceso de curado, la banda correspondiente a los enlaces Si-OH de la disolución hidrolizada desaparece, implicando un correcto proceso de curado, y da lugar a la formación de enlaces Si-O-Si, como se ha visto, y enlaces Si-O-Al. De la comparación entre los espectros de las muestras silanizadas frescas y curadas (figura 5.13) se determina el efecto del tratamiento de curado, observándose como la banda a 920 cm^{-1} característica de los grupos silanol se desplaza a número de ondas menores al producirse el curado. Al disminuir la banda a 920 cm^{-1} crece una banda con máximo a 900 cm^{-1} , región en la que se asignó para el MPS las vibraciones de los enlaces Si-O-Al. Es para la condición de 10 min inmersión y 60 min de curado para la que se observa el mayor desplazamiento de este pico a números de onda menores, por lo tanto se espera que la unión con el sustrato y el entrecruzamiento de la capa sean mejores.

La unión del silano al sustrato de aluminio es un punto fundamental en la formación de la capa de silano. Es la banda a 670 cm^{-1} la que indica que se han formado enlaces Si-O-Al. De la observación de los espectros se deduce que la banda correspondiente a la condición de 5 min de inmersión y 30 min de curado es la menos definida y por tanto, es menos adecuada para una buena unión sustrato-silano. Del mismo modo, parece que es para la condición de 10 min de inmersión y 60 min de curado para la que esta banda presenta mejor definición y se observa con mayor claridad, además de que aumenta respecto al resto de condiciones, aunque no se pueda hacer un análisis semicuantitativo de su evolución.

En el caso del BTSE no se pueden normalizar las áreas de los picos obtenidos y por tanto no se puede realizar un análisis semicuantitativo de su evolución. Esto se debe a la estructura molecular del BTSE. Al ser un silano dipodal con una cadena hidrocarbonada entre los dos átomos de silicio, las vibraciones de todos sus enlaces cambian respecto al silano puro, tanto en el proceso de hidrólisis como en el de condensación. Si se observa con detenimiento la figura 5.12, en la que se compara el espectro del silano puro con el de la disolución hidrolizada y el de la muestra silanizada a 5 min de inmersión y 60 min de curado a 100 °C, puede verse como ningún pico se conserva o se mantiene estable durante el proceso.

La silanización con BTSE da como resultado un aumento en el ángulo de contacto con agua (figura 5.14), lo que indica que la superficie adquiere una naturaleza más hidrófoba⁴⁸ y por tanto es menos propensa a absorber agua. Este aumento es similar para todas las condiciones de silanización, de modo que los tiempos de inmersión y de curado escogidos no producen variaciones significativas en la hidrofobicidad de las muestras tratadas.

El aumento del ángulo de contacto en las superficies silanizadas en comparación con las no tratadas (decapada) se debe a la formación de enlaces Si-O-Si durante el proceso de curado y también a la presencia de grupos hidrófobos C-H³¹. Se sabe que los enlaces Si-O-Al pueden hidrolizarse, de modo que la protección frente a corrosión está relacionada con la hidrofobicidad de las películas de siloxano formadas sobre la superficie del metal⁶, de ahí su importancia.

A pesar de que todas las condiciones de silanización presentan una variación similar en el valor de ángulo de contacto con agua respecto a la muestra decapada y por tanto producen una superficie igualmente hidrófoba, sí se observan diferencias en los valores de energía superficial, así como en sus componentes polar y dispersiva. Se produce una disminución del valor total de la energía superficial para todas las condiciones. Sin embargo, es para 10 min de inmersión y 60 min de curado para la que se obtiene una mayor energía superficial. Esto favorecerá el segundo paso de silanización, la distribución de la disolución de MPS sobre esta superficie ya silanizada. En el método de dos pasos, el BTSE proporciona mayor hidrofobicidad a la muestra y por tanto la protegerá de la absorción de agua. Conseguir una superficie silanizada con BTSE que, además de aumentar la hidrofobicidad de la muestra tenga una energía superficial elevada es

favorable para una mejor distribución de la segunda disolución de silano sobre esta superficie.

La componente polar de la energía superficial disminuye en todos los casos exceptuando aquel en el que la silanización se produce por 10 min de inmersión y 30 min de curado. Este tiempo de curado es insuficiente para el correcto entrecruzamiento de la capa de silano depositada tras 10 min de inmersión. Mientras que sí parece un tiempo suficiente para una deposición por inmersión durante 5 min. La disminución de la componente polar se debe a la formación de grupos Al-O-Si a partir de los grupos polares de la superficie del aluminio Al-OH y al entrecruzamiento de la capa, además se favorece el aumento de la componente dispersiva. La disminución de la componente polar parece mayor que en el caso de las capas depositadas a partir de MPS, indicando que se produce un mejor anclaje al sustrato y mejor entrecruzamiento de la capa al emplear en la silanización un silano dipodal.

La componente dispersiva es menor para 30 min que para 60 min de curado lo que indica la importancia del curado en la formación de la capa de BTSE. Un aumento del tiempo en estufa mejora la formación de enlaces siloxano y por tanto el entrecruzamiento de la capa.

Por tanto la condición con un mejor comportamiento es aquella para la que la silanización se produce en 10 min de inmersión 60 min de curado.

5.4.3 Efecto de la silanización en dos pasos, empleando las disoluciones de BTSE y MPS, en la energía superficial de la aleación de aluminio AA6063

Se ha visto hasta ahora el efecto que producen los silanos MPS y BTSE al ser empleados por separado para la silanización de la aleación de aluminio, obteniéndose las condiciones óptimas en cuanto a tiempo de inmersión y de curado. Estas condiciones se han combinado para realizar el proceso de silanización en dos pasos.

Es importante conocer también las variaciones que se producen en los valores de ángulo de contacto con agua y energía superficial del sustrato al realizar la silanización en dos pasos, combinando el uso de estos dos silanos. En las figuras 5.16 y 5.17 se presentaron estos resultados. La hidrofobicidad de la superficie no varía prácticamente al añadir la disolución de MPS. El ligero aumento que se produce se debe al efecto barrera que provoca el añadir una segunda capa.

Se observan cambios en la energía superficial con una disminución notable de su valor total respecto a la muestra silanizada sólo con un silano. La adición de MPS produce una capa de silano de mayor espesor, que es más resistente al mojado.

La silanización en dos pasos proporciona una mayor protección al sustrato de aluminio. La capa de BTSE, con una gran capacidad de formación de grupos siloxano y de unión al sustrato, mejora su comportamiento al combinarse con una capa de MPS.

Otros autores encuentran resultados similares. Song et al.⁶ estudian el entrecruzamiento de las capas de silano sobre sustratos de aluminio puro empleando el método de silanización en un paso con BTSE o APS y el método de silanización en dos pasos con BTSE y APS. Concluyen que el entrecruzamiento de las capas es mayor para el tratamiento en dos pasos. Además encuentran una mayor concentración del silano APS en la superficie en el tratamiento de dos pasos comparado con el de solo APS. Las películas de BTSE resultaron más estables que un tratamiento único de APS al comparar su estabilidad hidrolítica.

La mayor diferencia entre estos dos tipos de silano, el BTSE y el MPS, es el número de grupos hidrolizables ($-OR'$), que en la molécula de BTSE son dos veces los de la de MPS (figuras 3.2 y 3.3). El MPS tiene sólo tres grupos $-OR'$ unidos a un átomo de silicio en un extremo de la molécula, mientras que la molécula de BTSE tiene un total de seis grupos $-OR'$ y dos átomos de silicio, uno a cada extremo de la molécula. Por tanto el BTSE tiende a unirse al sustrato de aluminio con más fuerza que el MPS. El primero, con más grupos $-OR'$, es capaz de desarrollar una región interfacial más densa que el segundo mediante las reacciones que se presentaron en las ecuaciones 1.2, 1.4 y 1.5 que el segundo, como han sugerido otros investigadores (figura 5.23 a 5.25)⁶. Esta capa interfacial densa es hidrófoba en mayor medida que la de MPS, que al ser más porosa permite que el agua penetre con mayor facilidad.

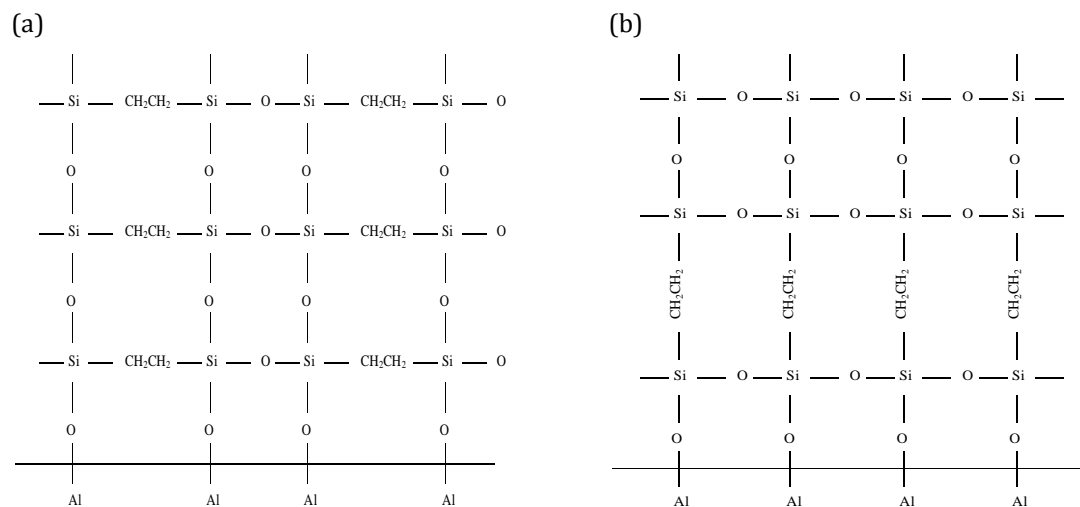


Figura 5.23. Esquema de adsorción del BTSE en la superficie de aluminio mostrando una película no porosa. Dos posibles modos de adsorción (a) y (b).

Figure 5.23. Scheme of BTSE adsorption on an aluminium surface, showing the formation of a non-porous layer with two possible adsorption mechanisms, (a) and (b).

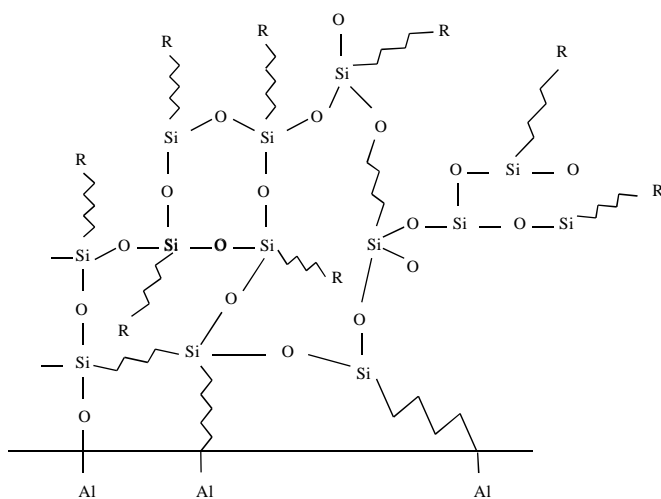


Figura 5.24. Esquema de adsorción del MPS en la superficie de aluminio mostrando una película porosa.

Figure 5.24. Scheme of MPS adsorption on an aluminium surface, showing the formation of a porous layer.

Figure 5.25. Scheme of the two-step silanization process adsorption on an aluminium surface, showing the formation of a non-porous layer.

Tras la silanización, ya sea con MPS o con BTSE, y curado de las capas, se produce una disminución de la banda correspondiente a los enlaces Si-OH, formados como resultado del proceso de hidrólisis de la disolución, para formar enlaces con la superficie metálica y de condensación. Así se observan bandas relacionadas con los enlaces Si-O-Al y Si-O-Si de cuyo análisis semicuantitativo se deduce, para el MPS, que la mejor unión sustrato-silano y entrecruzamiento de la capa de silano se produce para la condición de 10 min de inmersión y 60 min de curado en estufa a 100 °C. Se pone así de manifiesto la influencia del tiempo de curado en la formación de estos enlaces.

En el caso de la silanización empleando la disolución de BTSE, se observa cómo el proceso de curado favorece la formación de los enlaces Si-O-Si, produciéndose un desplazamiento de las bandas asociadas a números de onda mayores al aumentar el grado de entrecruzamiento. La banda correspondiente a los enlaces Si-O-Al se define en mayor medida y se observa con mayor claridad para la condición de 10 min de inmersión y 60 min de curado.

La silanización produce un aumento en el ángulo de contacto con agua respecto a la

muestra decapada, de modo que adquieren un carácter hidrófobo que las protegerá de la absorción de agua y por tanto proporcionan un efecto barrera. Esto se debe principalmente a la red de siloxanos que se ha formado como resultado del curado.

Se observa en consecuencia una disminución en el valor de energía superficial total. La componente dispersiva aumenta mientras que la polar disminuye. La disminución de la componente polar se asocia al reemplazamiento de enlaces Al-OH por enlaces Al-O-Si y Si-O-Si. En el caso del MPS la mayor disminución se produce para la condición de 10 min de inmersión y 60 min de curado, confirmándose los resultados obtenidos espectroscopía infrarroja. Es por tanto esta condición la que proporciona el mejor equilibrio entre unión al sustrato metálico y un buen entrecruzamiento de la capa.

El BTSE debe favorecer el segundo paso de silanización, una mejor mojabilidad dentro de una protección similar (hidrofobicidad) favorecerá la distribución de la disolución de MPS sobre la superficie ya silanizada. Con este objetivo se tomará la condición de 10 min de inmersión y 60 min de curado como óptima.

La disminución de la componente polar de la energía superficial es mayor en las muestras silanizadas con BTSE que en el caso del MPS, indicando que se produce un mejor anclaje al sustrato y mejor entrecruzamiento de la capa al emplear en la silanización un silano dipodal.

Al combinar las condiciones óptimas para la silanización en un paso con MPS y con BTSE para llevar a cabo la silanización en dos pasos, se puede afirmar que la silanización en dos pasos confiere una mayor protección. Se produce una mayor disminución de la energía superficial total lo que hace que la superficie sea menos mojable.

5.6 CONCLUSIONS

After the silanization of aluminium surface both with MPS or BTSE, Si-OH band, observed during the hydrolysis process, tends to disappear. Simultaneously, Si-O-Al and Si-O-Si absorption bands arise. Semiquantitative analysis of the ATR spectra demonstrates that a better silane-aluminium bonding and crosslinking is obtained for 10 min immersion and 60 min curing at 100 °C, for both silanes.

Silanization increases the contact angle with water respect to etched aluminium. Silanized

samples achieve a hydrophobic character which will reduce water absorption thus promoting a barrier effect. The reason beneath is the formation of a siloxane net during curing.

Total surface energy is also reduced. Dispersive component increases, while polar decreases. The reduction of polarity is associated to the replacement of Al-OH bonds at the etched surface by Al-O-Si and Si-O-Si linkages. For MPS, better results are obtained for 10 min immersion and 60 min curing.

Silanization with BTSE provokes a greater reduction of the polar component than MPS, revealing better crosslinking and bonding to the substrate.

A two-step procedure is developed by combination of the MPS and BTSE optimum silanization conditions yielding a better protection. Total surface energy values present the highest reductions, therefore resulting in less wettable surfaces.

5.7 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ D.S. Bag, R. Dubey, N. Zhang, J. Xie, V.K. Varadan, D. Lal, G.N. Mathur. *Chemical functionalization of carbon nanotubes with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (3-MPTS)*. Smart Materials and Structures 13 (2004) 1263–1267.
- ² C.J. Mitchell, G.R. Yang, J.J. Senkevich. *Adhesion aspects of poly(p-xylylene) to SiO₂ surfaces using γ –methacryloxypropyltrimethoxysilane as an adhesion promoter*. Journal of Adhesion Science and Technology 20 (2006) 1637–1647.
- ³ J.P. Matinlinna, M. Özcan, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu. *The effect of a 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane and vinyltriisopropoxysilane blend and tris(3-trimethoxysilylpropyl)isocyanurate on the shear bond strength of composite resin to titanium metal*. Dental Materials 20 (2004) 804–813.
- ⁴ M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Dufresne. *Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading*. Composites Science and Technology 67 (2007) 1627–1639.
- ⁵ R. Tremot, H. De Jesus-Cardona, J. García-Orozco, R.J. Castro, C.R. Cabrera. *3-Mercaptopropyltrimethoxysilane as a Cu corrosion inhibitor in KCl solution*. Journal of Applied Electrochemistry 30 (2000) 737-743.
- ⁶ J. Song, W.J. van Ooij. *Bonding and corrosion protection mechanisms of γ -APS and BTSE silane films on aluminum substrates*. Journal of Adhesion Science and Technology 17 (2003) 2191–2221.
- ⁷ J.C. del Real, M. Cano de Santayana, J. Abenojar, M.A. Martínez. *Adhesive bonding of aluminium with structural acrylic adhesives: durability in wet environments*. Journal of Adhesion Science and Technology 20 (2006) 1801–1818.
- ⁸ A.M. Beccaria, L. Chiaruttini. *The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions*. Corrosion Science 41 (1999) 885-899.

- ⁹ N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, Y. Castro, M. Aparicio, A. Durán. *Improved corrosion resistance of AA2024 alloys through hybrid organic–inorganic sol–gel coatings produced from sols with controlled polymerisation*. Surface and Coatings Technology 203 (2009) 1897–1903.
- ¹⁰ A.M. Cabral, R.G. Duarte, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira. *A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions. Composition of the films formed*. Progress in Organic Coatings 54 (2005) 322–331.
- ¹¹ D. Susac, X. Sun, K.A.R. Mitchell. *Adsorption of BTSE and g-APS organosilanes on different microstructural regions of 2024-T3 aluminum alloy*. Applied Surface Science 207 (2003) 40–50.
- ¹² D. Zhu, W.J. van Ooij. *Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodiumchloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3*. Corrosion Science 45 (2003) 2163–2175.
- ¹³ A. Franquet, C. Le Pen, H. Terryn, J. Vereecken. *Effect of bath concentration and curing time on the structure of nonfunctional thin organosilane layers on aluminium*. Electrochimica Acta 48 (2003) 1245–1255.
- ¹⁴ A. Franquet, J. De Laet, T. Schram, H. Terryn, V. Subramanian, W.J. van Ooij, J. Vereecken. *Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry*. Thin Solid Films 384 (2001) 37–45.
- ¹⁵ A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken. *IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium*. Applied Surface Science 211 (2003) 259–269.
- ¹⁶ D. Wang, Y. Ni, Q. Huo, D.E. Tallman. *Self-assembled monolayer and multilayer thin films on aluminum 2024-T3 substrates and their corrosion resistance study*. Thin Solid Films 471 (2005) 177–185.

- ¹⁷ L. Ling-jie, O. Xiao-tong, C. De-xian, Z. Yuan, L. Jing-lei, Z. Sheng-tao. *Silane coating on 6063 aluminum alloy prepared by a modified sol-gel method*. Corrosion Science and Protection Technology 21 (2009) 197-199.
- ¹⁸ M. Salou, S. Yamazaki, N. Nishimiya, K. Tsutsumi. *Wettability characteristics of treated aluminum surfaces*. Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects 139 (1998) 299-310.
- ¹⁹ M. Kono, X. Sun, R. Li, K.C. Wong, K.A.R. Mitchell, T. Foster. *Characterization of aluminium surfaces after different pretreatments and exposure to silane coupling agents*. Surface Review and Letters 8 (2001) 43-50.
- ²⁰ M. Teo, J. Kim, P.C. Wong, K.C. Wong, K.A.R. Mitchell. *Pre-treatments applied to oxidized aluminum surfaces to modify the interfacial bonding with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE): Part I. High-purity Al with native oxide*. Applied Surface Science 252 (2005) 1293-1304.
- ²¹ S.M. Tamborim, A.P.Z. Maisonnave, D.S. Azambuja, G.E. Englert. *An electrochemical and superficial assessment of the corrosion behavior of AA 2024-T3 treated with methacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate*. Surface and Coatings Technology 202 (2008) 5991–6001.
- ²² Z. Jovanovic, J.B. Bajat, R.M. Jancic-Heinemann, M. Dimitrijevic, V.B. Miskovic-Stankovic. *Methacryloxypropyltrimethoxysilane films on aluminium: Electrochemical characteristics, adhesion and morphology*. Progress in Organic Coatings 66 (2009) 393–399.
- ²³ D. Susac, C.W. Leung, X. Sun, K.C. Wong, K.A.R. Mitchell. *Comparison of a chromic acid and a BTSE final rinse applied to phosphated 2024-T3 aluminum alloy*. Surface and Coatings Technology 187 (2004) 216-224.
- ²⁴ M.L. Abel, R.D. Allington, R.P. Digby, N. Porritt, S.J. Shaw, J.F. Watts. *Understanding the relationship between silane application conditions, bond durability and locus of failure*. International Journal of Adhesion and Adhesives 26 (2006) 2–15.

- ²⁵ A.N. Rider, G.I. Mathys. *The influence of organosilane condition on films formed on aluminium characterised using RAIR and XPS*. Journal of Adhesion Science and Technology 21 (2007) 677–703.
- ²⁶ C. le Peen, J. Vereecken. *Effect of curing on the corrosion protective properties of thin organosilane films on aluminium*. Journal of Applied Electrochemistry 35 (2005) 1303–1309.
- ²⁷ M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, G.E. Thompson. *Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers*. Progress in Organic Coatings 57 (2006) 307–313.
- ²⁸ W.J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi. *Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes—An Overview*. Tsinghua Science and Technology 10 (2005) 639–664.
- ²⁹ J. Kim, P.C. Wong, K.C. Wong, R.N.S. Sodhi, K.A.R. Mitchell. *Adsorption of BTSE and g-GPS organosilanes on different microstructural regions of 7075-T6 aluminum alloy*. Applied Surface Science 253 (2007) 3133–3143.
- ³⁰ A. Frignani, F. Zucchi, G. Trabanelli, V. Grassi. *Protective action towards aluminium corrosion by silanes with a long aliphatic chain*. Corrosion Science 48 (2006) 2258–2273.
- ³¹ L. Palomino, P.H. Suegama, I.V. Auki, M.F. Montemor, H.G. De Melo. *Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloys 2024-T3*. Corrosion Science 50 (2008) 1258–1266.
- ³² L.E.M. Palomino, P. H. Suegama, I.V. Aoki, Z. Paszti, H.G. de Melo. *Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1M NaCl*. Electrochimica Acta 52 (2007) 7496–7505.
- ³³ L. De Graeve, J. Vereecken, A. Franquet. *Silane coating of metal substrates: complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties*. Progress in Organic Coatings 59 (2007) 224–229.

- ³⁴ A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken. *Study of the effect of different aluminium surface pretreatments on the deposition of thin non-functional silane coatings*. Surface and Interface Analysis 36 (2004) 681–684.
- ³⁵ B.B. Johnsen, K. Olafsen, A. Stori. *Reflection-absorption FT-IR studies of the specific interaction of amines and an epoxy adhesive with GPS treated aluminium surfaces*. International Journal of Adhesion and Adhesives 23 (2003) 155-163.
- ³⁶ R.P. Digby, S.J. Shaw. *International collaborative programme on organosilane coupling agents: an introduction*. International Journal of Adhesion and Adhesives 18 (1998) 261-264.
- ³⁷ C.M. Bertelsen, F.J. Boerio. *Linking mechanical properties of silanes to their chemical structure: an analytical study of γ -GPS solutions and films*. Progress in Organic Coatings 41 (2001) 239–246.
- ³⁸ M.L. Abel, A.N.N. Adams, A.J. Kinloch, S.J. Shaw, J.F. Watts. *The effects of surface pretreatment on the cyclic-fatigue characteristics of bonded aluminium-alloy joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives 26 (2006) 50–61.
- ³⁹ G. Li, X. Wang, A. Li, W. Wang, L. Zheng. *Fabrication and adhesive properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates*. Surface and Coatings Technology 201 (2007) 9571–9578.
- ⁴⁰ D. Zhu, W.J. van Ooij. *Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodiumchloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection*. Corrosion Science 45 (2003) 2177–2197.
- ⁴¹ M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira. *Analytical characterisation and corrosion behaviour of bis-aminosilane coatings modified with carbon nanotubes activated with rare-earth salts applied on AZ31 Magnesium alloy*. Surface and Coatings Technology 202 (2008) 4766–4774
- ⁴² J.B. Bajat, I. Milošev, Z. Jovanovic, R.M. Jancic-Heinemann, M. Dimitrijevic, V.B. Miškovic-Stankovic. *Corrosion protection of aluminium pretreated by vinyltriethoxysilane in sodium chloride solution*. Corrosion Science 52 (2010) 1060-1069.

- ⁴³ S.J. Park, J.S. Jin. *Effect of silane coupling agent on mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites*. Journal of Polymer Science. Part B, Polymer Physics 41 (2003) 55-62.
- ⁴⁴ M. Teo, J. Kim, P.C. Wong, K.C. Wong, K.A.R. Mitchell. *Investigations of interfaces formed between bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE) and aluminum after different Forest Product Laboratory pre-treatment times*. Applied Surface Science 221 (2004) 340-348.
- ⁴⁵ E.P. Plueddemann. *Silane Coupling Agents*. Plenum Press. Nueva York, EE.UU. (1991).
- ⁴⁶ N. Suzuki, H. Ishida. *Acceleration of silanol condensation of a methacryl-functional silane in the model sizing system*. Composite Interfaces 12 (2005) 769–785.
- ⁴⁷ P. Innocenzi, G. Brusatin. *A comparative FTIR study of thermal and photo-polymerization processes in hybrid sol–gel films*. Journal of Non-Crystalline Solids 333 (2004) 137–142.
- ⁴⁸ F. Barroso-Bujans, J.L.G. Fierro, M. Veith. *Grafting of poly(methyl vinyl ketone) onto aluminum surface*. Journal of Colloid and Interface Science 314 (2007) 160–166.
- ⁴⁹ M.A. Rodriguez, M.J. Liso, F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo. *Study of the reaction of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ -MPS) with slate surfaces*. Journal of Materials Science 34 (1999) 3867–3873.

Capítulo 6

Estudio previo del proceso de silanización. Compatibilidad entre pretratamiento y pintura

6.1 INTRODUCCIÓN

El objetivo principal de la silanización de los sustratos de aluminio AA 6063 es favorecer la unión entre dicho sustrato y la pintura con la que se recubrirán los perfiles.

En la industria del lacado de aluminio es fundamental no sólo favorecer la unión con el sustrato, sino también su apariencia. No deben presentar ningún tipo de defectos cuando son observados a simple vista y el recubrimiento debe tener una buena distribución del color y del brillo.

En este capítulo se evalúa el comportamiento del pretratamiento silano en la resistencia de la pintura a ensayos mecánicos así como la apariencia del sistema pintado.

En la industria, los perfiles lacados deben pasar determinados ensayos para obtener un sello de calidad que garantice la fiabilidad del producto. Por ello existe el sello de calidad QUALICOAT, cuyas características de aceptación también son las que se van a tomar como referencia en este trabajo. Como se comentó en el capítulo 2, QUALICOAT es una organización cuyo cometido es mantener y promover la calidad de los recubrimientos en el aluminio y sus aleaciones con aplicaciones arquitectónicas. Establece unas especificaciones técnicas sobre los procesos, productos y ensayos que se deben utilizar y realizar en las plantas de lacado. Así los compradores del producto final, el aluminio recubierto, estarán seguros de recibir un producto de alta calidad.

6.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

De acuerdo con los resultados obtenidos en los capítulos 4 y 5, las muestras de aluminio son decapadas y silanizadas empleando el tratamiento de silanización en un paso con una disolución acuosa de MPS al 1% hidrolizada durante 60 minutos, con un tiempo de inmersión de 10 minutos y curadas 60 minutos en estufa a 100 °C. Posteriormente se procede al pintado.

Los sustratos pintados se examinan visualmente y se realizan ensayos mecánicos sobre ellos con el propósito de estudiar el comportamiento del recubrimiento poliéster. Se han seleccionado tres ensayos mecánicos: ensayo de plegado, ensayo de impacto y ensayo de embutición. Para su realización se siguen las indicaciones de las normas UNE EN ISO

correspondientes^{1,2,3} así como las especificaciones QUALICOAT⁴, como se explicó en el apartado 3.2.9. La distribución de las capas de silano sobre el sustrato de aluminio se estudia mediante SEM.

A la vista de los resultados que se mostrarán posteriormente, se plantean las siguientes condiciones de silanización alternativas a la inmersión tanto para las muestras silanizadas en un paso, como en dos pasos, seguidos del procedimiento habitual de curado (60 min en estufa a 100°C):

1. 10 minutos de inmersión en la disolución de silano seguido de 2 minutos de aclarado por inmersión en agua desionizada.
2. Rociado de la disolución de silano.
3. Rociado de la disolución de silano seguido de 2 minutos de aclarado por inmersión en agua desionizada.
4. Tratamiento con plasma atmosférico de la superficie de aluminio seguido de 10 minutos de inmersión en la disolución de silano.
5. Tratamiento con plasma atmosférico de la superficie de aluminio seguido del rociado de la disolución de silano.

6.3 RESULTADOS

6.3.1 Evaluación visual y ensayos mecánicos de las muestras lacadas

Una vez silanizadas por el método de un paso y pintadas, las muestras son evaluadas visualmente. La pintura no se distribuye homogéneamente sobre la muestra, como se puede ver en la imagen de la figura 6.1, observándose la formación de cráteres tras la polimerización de la pintura.



Figura 6.1. Defectos encontrados en las muestras de aluminio después de ser silanizadas por el método de un paso y pintadas.

Figure 6.1. Defects found on the aluminium samples after one-step silanization and painting.

Los resultados de los ensayos mecánicos realizados sobre estas mismas muestras se presentan en la tabla 6.1. En el ensayo de plegado los dos primeros ensayos dan resultados diferentes, uno es positivo mientras que en el otro se observa agrietamiento tras su realización (figura 6.2a), por tanto *no pasa*. Se realizan ensayos adicionales y de nuevo uno es positivo mientras que el otro es negativo. Esta condición *no pasa* el ensayo de plegado.

Tabla 6.1. Resultados de los ensayos mecánicos (plegado, impacto y embutición) para las muestras silanizadas por inmersión y pintadas.

Table 6.1. Mechanical test results (bending, impact and cupping test) for aluminium silanized by immersion and painted.

Nº de ensayo	Ensayo de plegado		Ensayo de impacto		Ensayo de embutición	
	Espesor (μm)	Defectos	Espesor (μm)	Defectos	Espesor (μm)	Resultado (mm)
Ensayo 1	92,2	No	100,3	Grieta	105,8	7,3
Ensayo 2	85,2	Grieta	107,3	No	114,4	5,0
Ensayo 3	95,8	Grieta	104,9	Grieta	87,9	6,9
Ensayo 4	89,9	No	89,9	Grieta	101,4	7,4

El ensayo de impacto se realiza sobre tres muestras diferentes. Sólo se obtiene un resultado favorable, el resto de ensayos 1, 3 y 4 *no pasan* presentando agrietamiento tras su realización (figura 6.2b). Por tanto esta condición *no pasa* el ensayo de impacto.

Para que las muestras analizadas pasen el ensayo de embutición, la profundidad mínima alcanzada debe ser 5 mm antes de que el recubrimiento comience a cuartearse y/o

desprenderse (figura 6.2c). Todas las muestras ensayadas alcanzan este mínimo, de modo que la condición de silanización *pasa* el ensayo de embutición.

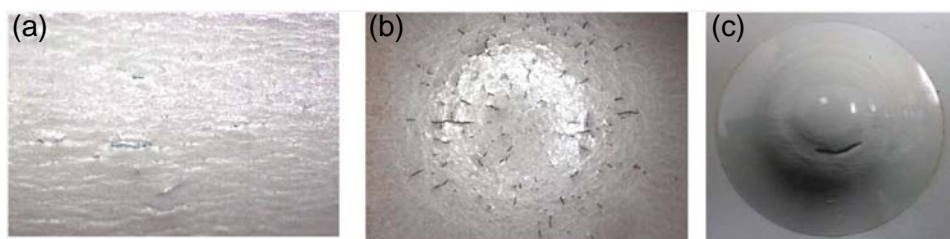


Figura 6.2. Defectos después de los ensayos de (a) plegado, (b) impacto y (c) embutición.

Figure 6.2. Defects found after (a) bending, (b) impact and (c) cupping tests.

6.3.2 Evaluación de la distribución del silano sobre el sustrato de aluminio

Mediante SEM se toma una imagen de la capa de silano obtenida al silanizar en un paso por inmersión en la disolución de MPS en las condiciones enunciadas en el apartado 6.2 (figura 6.3). Las zonas negras corresponden a áreas muy ricas en silano mientras que las grises contendrán menos silano.

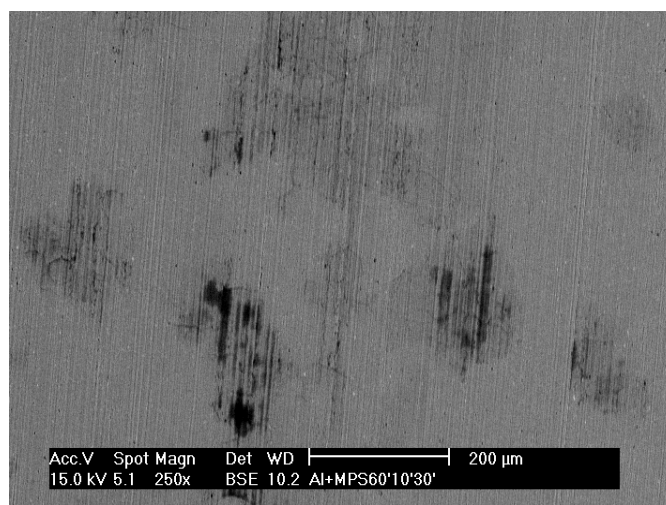


Figura 6.3. Imagen de SEM de la capa silano (por inmersión) formada sobre la muestra de aluminio previa al pintado.

Figure 6.3. SEM image of the silane layer (formed by immersion) on the non-painted aluminium sample.

Se toman imágenes de AFM (figura 6.4) de las muestras silanizadas con MPS para estudiar la distribución del silano a menor escala. El tamaño del área estudiada varía entre $225 \mu\text{m}^2$ ($15 \times 15 \mu\text{m}$) y $25 \mu\text{m}^2$ ($5 \times 5 \mu\text{m}$). Se observa que la morfología del sustrato silanizado se suaviza respecto a la del sustrato decapado.

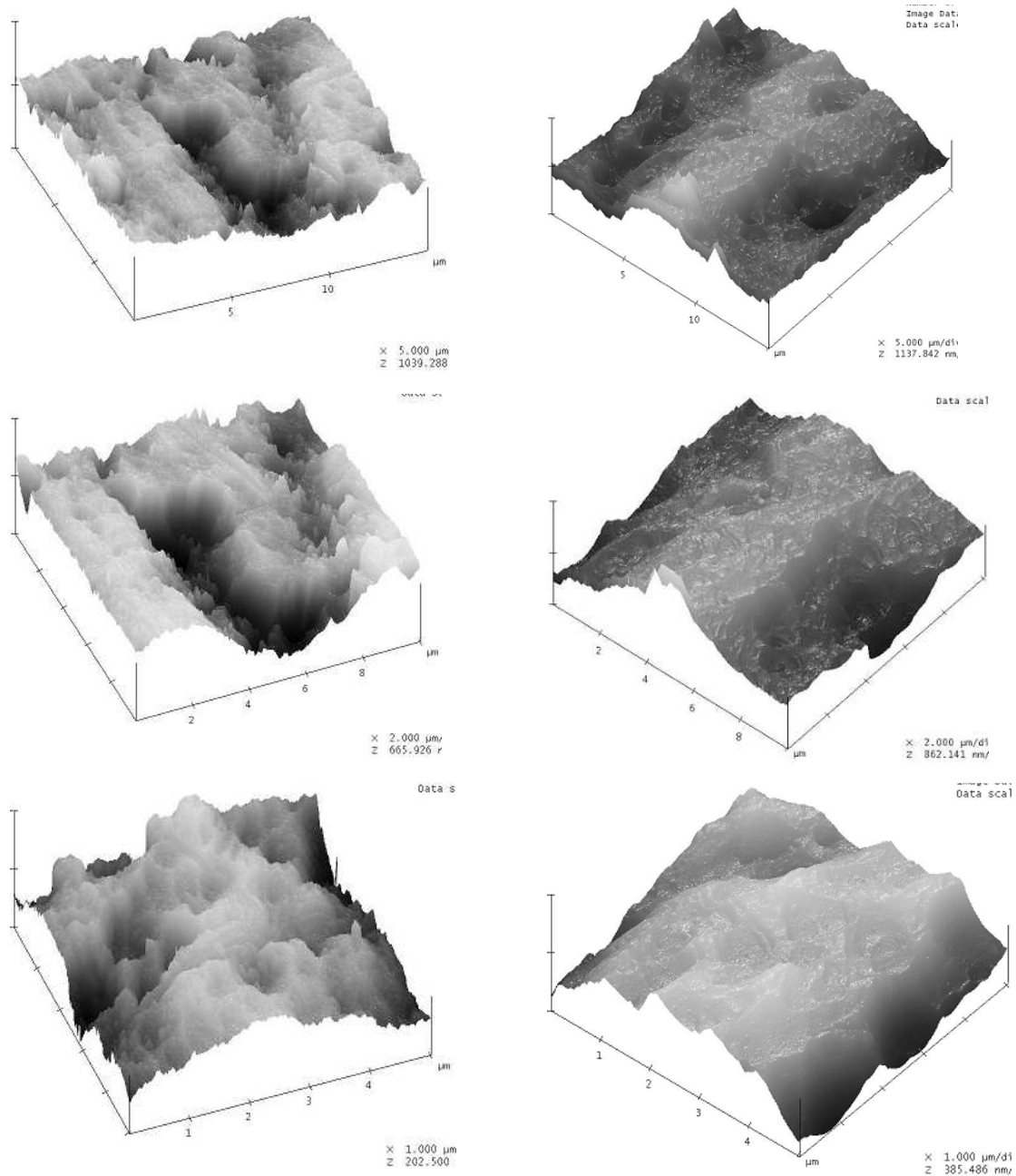


Figura 6.4. Imágenes de AFM del aluminio decapado (izquierda) y silanizado (derecha) previo al pintado.

Figure 6.4. AFM images of etched aluminium (left) and aluminium silanized by immersion before painting (right).

En la figura 6.5 se puede ver una muestra silanizada antes y después de ser pintada. Las gotas en la figura 6.5a corresponden a un exceso de silano, el cual produce defectos al pintar observándose su correlación en la figura 6.5b.

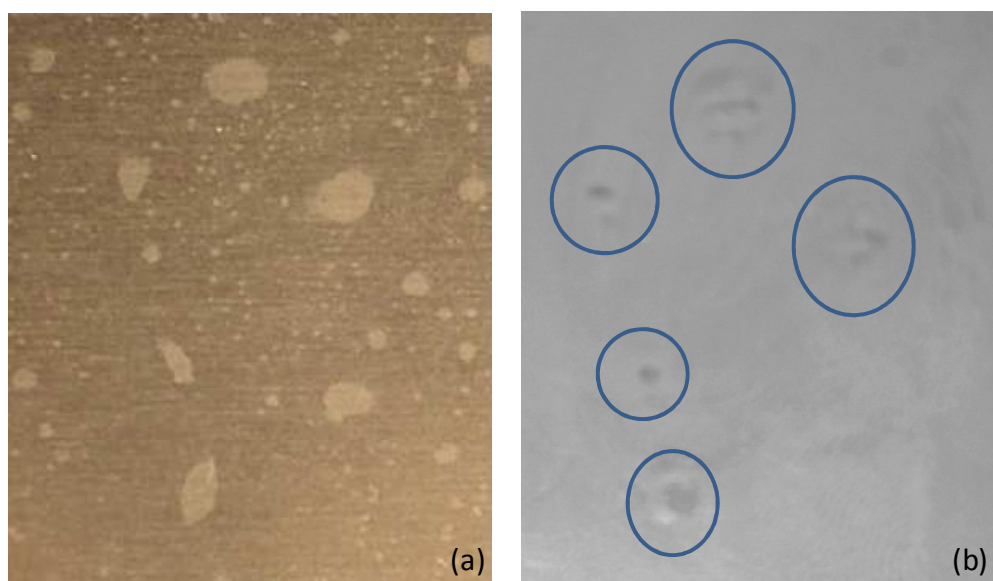


Figura 6.5. Muestra antes (a) y después (b) de ser pintada mostrando los defectos formados por un exceso de silano depositado.

Figure 6.5. Aluminium sample (a) before and (b) after painting, showing defects formed due to excess of silane.

6.3.3 Procedimientos alternativos a la silanización por inmersión

Como solución a este problema se propone el pretratamiento de las muestras con plasma atmosférico generado empleando aire. En esta primera aproximación se emplean como condiciones de aplicación del plasma una velocidad de la antorcha de 10 m/min y una distancia antorcha-superficie de 6 mm. Estas condiciones se han encontrado como óptimas para otro tipo de sustratos⁵ y además proporcionan un proceso rápido y un calentamiento leve del sustrato. También se propone el aclarado por inmersión en agua desionizada de las muestras silanizadas por el método de inmersión o rociado, que se introduce en este capítulo.

De modo que en total serán seis los métodos evaluados para la silanización en un paso con MPS seguidos del procedimiento habitual de curado (60 min en estufa a 100 °C): inmersión y rociado, inmersión y rociado seguido de aclarado, pretratamiento con antorcha de plasma atmosférico seguido de silanización por inmersión o rociado.

La figura 6.6 resume las observaciones por SEM de las capas de silano formadas tras estos procesos de silanización. Se obtiene una mejor distribución de la disolución de silano en las muestras tratadas con plasma y en las que son aclaradas tras la inmersión en la disolución de silano. Sin embargo, el rociado produce una deposición del silano muy heterogénea.

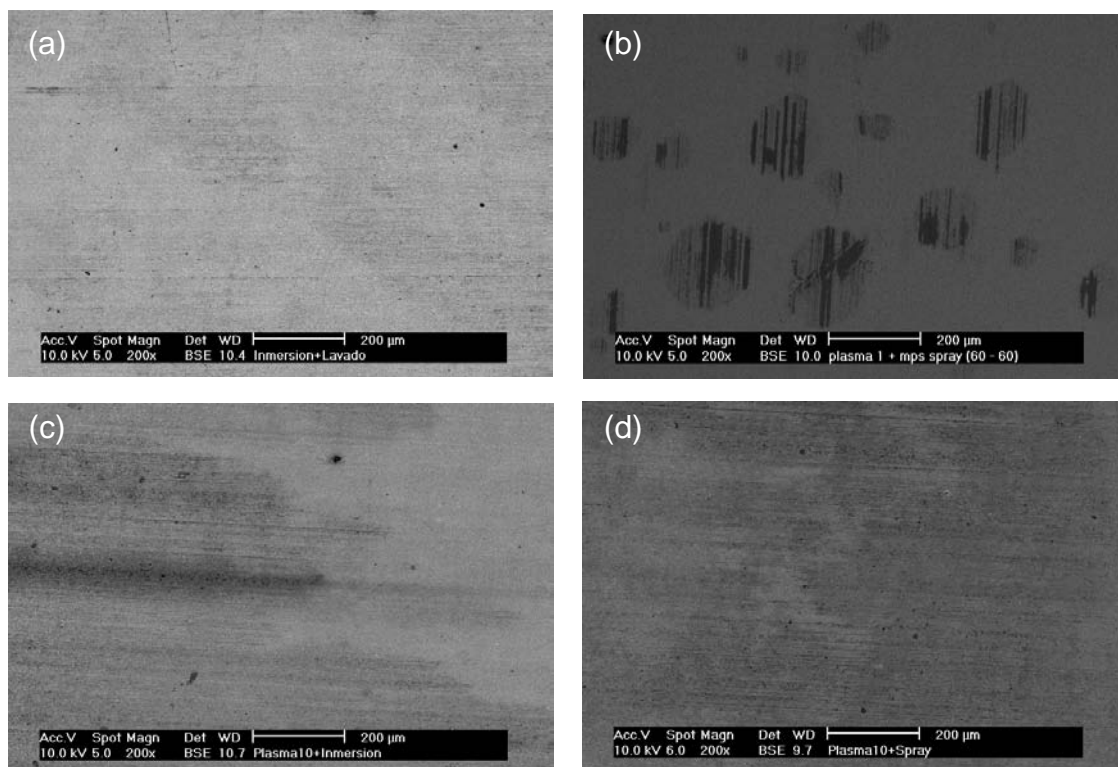


Figura 6.6. Imágenes de SEM de los recubrimientos silano sobre las muestras de aluminio tras: (a) 10 min de inmersión y 2 min de aclarado, (b) rociado, (c) tratamiento con plasma atmosférico y 10 min de inmersión y (d) tratamiento con plasma atmosférico y rociado.

Figure 6.6. SEM images of aluminium silanized by: (a) 10 min of immersion and draining; (b) spraying; (c) atmospheric plasma treatment and 10 min of immersion; and (d) atmospheric plasma treatment and spraying.

Se lleva a cabo un análisis semicuantitativo de la cantidad de silicio en diferentes zonas de las muestras silanizadas (tabla 6.2). Las muestras silanizadas tanto por inmersión como por rociado presentan grandes diferencias entre las distintas regiones (zonas oscuras o claras), variando desde apenas un 1% hasta aproximadamente un 50% en las zonas más oscuras. Sin embargo en las muestras silanizadas y aclaradas o en las que se ha aplicado un tratamiento de plasma, aunque la cantidad de silicio adsorbida sobre la superficie es menor, no se observan zonas muy oscuras. Parece que se produce una mayor adsorción en aquellas que han sido tratadas con plasma antes de ser silanizadas, que en las que se aclaran tras la inmersión en la disolución de silano.

Tabla 6.2. Análisis semicuantitativo del silicio sobre las muestras de las figuras 6.3 y 6.5.

Table 6.2. Semi-quantitative analysis of silicon content of the samples shown in figures 6.3 and 6.5.

Áreas	Inmersión	Inmersión + Aclarado	Rociado	Plasma + Inmersión	Plasma + Rociado
Gris claro	1,4%	1,2%	1,7%	1,1%	2,1%
Gris oscuro	2,6%		3,4%	2,4%	
Negra	47,8%		63,8%		

Se pintan las muestras silanizadas en estas seis condiciones. Como se esperaba, las muestras silanizadas por rociado muestran defectos como los de la figura 6.1, mientras que el resto de condiciones presentan una apariencia aceptable. Se realizan ensayos mecánicos sobre los sustratos pintados para evaluar su comportamiento. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 6.3 a 6.5. Como se puede ver, los resultados son mucho más uniformes para las muestras con una distribución homogénea del silano y además resultan positivos (en todos los casos el resultado es *pasa*).

Tabla 6.3. Resultado del ensayo de plegado para las muestras silanizadas por distintos procedimientos.

Table 6.3. Bending test results for silanized aluminium following different procedures.

Método de silanización	Ensayo de plegado: defectos	
	Ensayo 1	Ensayo 2
Inmersión + Aclarado	Pasa	Pasa
Rociado	No pasa	Pasa
Rociado + Aclarado	Pasa	Pasa
Plasma + Inmersión	Pasa	Pasa
Plasma + Rociado	Pasa	Pasa

Tabla 6.4. Resultado del ensayo de impacto para las muestras silanizadas por distintos procedimientos.

Table 6.4. Impact test results for silanized aluminium following different procedures.

Método de silanización	Ensayo de impacto: defectos			
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4
Inmersión + Aclarado	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Rociado	No pasa	Pasa	No pasa	No pasa
Rociado + Aclarado	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Plasma + Inmersión	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Plasma + Rociado	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa

Tabla 6.5. Resultado del ensayo de embutición para las muestras silanizadas por distintos procedimientos.

Table 6.5. Cupping test results for silanized aluminium following different procedures.

Método de silanización	Ensayo de embutición: profundidad (mm)			
	<i>Ensayo 1</i>	<i>Ensayo 2</i>	<i>Ensayo 3</i>	<i>Ensayo 4</i>
Inmersión + Aclarado	8,5	8,4	8,4	8,5
Rociado	6,8	8,0	5,1	7,9
Rociado + Aclarado	8,1	7,9	8,0	8,2
Plasma + Inmersión	6,8	8,6	8,5	8,9
Plasma + Rociado	8,6	8,5	8,2	8,4

6.4 DISCUSIÓN

Las muestras de aluminio silanizadas por inmersión a partir de la condición seleccionada en el capítulo 5 como óptima para la silanización en un paso (disolución de MPS) y pintadas, presentan defectos macroscópicos en el recubrimiento poliéster (figura 6.1). El principal defecto es la formación de cráteres.

Estos defectos producen fallos en las propiedades mecánicas del recubrimiento polimérico (tabla 6.1). Después de los ensayos de plegado e impacto, el recubrimiento no debe mostrar signos de agrietamiento o desprendimiento al ser observado a simple vista. Sin embargo, el 50% de las muestras analizadas presentan defectos (figura 6.2a y 6.2b), de modo que el recubrimiento no pasa estos ensayos. Sólo el ensayo de embutición (figura 6.2c), ha producido resultados óptimos, probablemente debido a la lenta velocidad a la que se realiza.

Los resultados obtenidos son heterogéneos, dependiendo del área de la muestra tomada para la realización del experimento. Si dicho área contiene un defecto (figura 6.1), el resultado no será aceptable, ya que presentará agrietamiento o desprendimiento del recubrimiento polimérico (figura 6.2).

La razón de la formación de estos defectos se ha relacionado con la deposición heterogénea del silano durante la silanización por inmersión de las muestras de aluminio⁶. La imagen de SEM mostrada en la figura 6.3 explica este hecho. Como ya se ha comentado, las zonas negras son áreas muy ricas en silano de modo que indican que la deposición del silano es heterogénea.

Estas zonas han demostrado estar directamente relacionadas con los defectos mostrados en la figura 6.1. Así en las imágenes de la figura 6.5 se observa claramente la relación entre el exceso de silano en determinadas regiones de las muestras silanizadas y la formación de defectos al pintar.

Otros autores también ponen de manifiesto este hecho. Franquet et al.⁷ afirman que la silanización del aluminio AA 1050 por inmersión en una disolución de silano BTSE al 2% en una mezcla de agua/metanol, proporciona también un recubrimiento no uniforme.

A partir de las imágenes de AFM (figura 6.4) se observa un cambio en la morfología del aluminio tras ser silanizado, la topografía se suaviza. El silano tiende a recubrir la superficie; sin embargo, al ser una capa muy delgada no llega a homogeneizarla completamente.

Dado que la silanización por inmersión en la disolución de silano no da resultados adecuados, se introducen otros métodos de silanización y pretratamiento alternativos. Entre ellos se encuentra el aclarado de las muestras silanizadas, de modo que se elimine un posible exceso de silano, evitando así su acumulación en ciertas regiones de la muestra, la deposición del silano por rociado en vez de por inmersión o el pretratamiento con plasma atmosférico.

El tratamiento previo a la deposición del silano tiene un efecto directo en su distribución sobre la superficie del aluminio⁸. El pretratamiento ácido empleado, Alcid-92, elimina de la superficie 2 g/m^2 de forma homogénea, sin modificar sustancialmente la rugosidad del sustrato. Sin embargo, este pretratamiento produce una superficie con una energía superficial que resulta inadecuada para obtener una distribución homogénea de la disolución de silano.

En la tabla 6.6 se presenta la energía superficial obtenida para la muestra decapada y la tensión superficial de la disolución de MPS al 1% en agua desionizada a pH 4 tras ser hidrolizada 60 min. Como se puede observar la energía superficial de la muestra decapada es inferior a la tensión superficial de la disolución, lo que explica que la disolución no moje de manera uniforme el sustrato. Por esta razón, tanto la silanización por inmersión (figura 6.3) como por rociado (figura 6.6.b) producen una deposición del silano muy heterogénea, lo que hace que estas condiciones no sean apropiadas y se deban descartar.

Tabla 6.6. Energía superficial del aluminio decapado y tensión superficial de las disoluciones de silano.

Table 6.6. Surface energy of etched aluminium, and surface tension of silane solutions.

Energía superficial (mN/m)	
Decapada	$34,21 \pm 6,11$
Tensión superficial (mN/m)	
Disolución de MPS	$44,31 \pm 0,51$

Como solución a este problema, se propone el pretratamiento de los sustratos de aluminio con plasma atmosférico generado empleando aire o el aclarado de los sustratos silanizados, condiciones enumeradas previamente en el apartado 6.2. Las imágenes de SEM de las capas de silano formadas mediante estas condiciones (figura 6.6) muestran una mejor distribución de la disolución de silano.

El análisis semicuantitativo de la cantidad de silicio (tabla 6.2) en las superficies silanizadas confirma una distribución más homogénea en las condiciones en las que se introduce el paso de aclarado o el pretratamiento con plasma. Parece producirse una mayor adsorción en aquellas muestras que han sido tratadas con plasma antes de ser silanizadas, que en las que se aclaran tras la deposición de la disolución de silano.

Una vez pintadas, se observan, como se esperaba, defectos en las muestras que se habían silanizado por rociado o inmersión, mientras que el resto de condiciones presentan una apariencia aceptable. Una buena distribución de la disolución de silano sobre el sustrato mejora la apariencia al pintar y el comportamiento del sistema pintado frente a ensayos mecánicos. Los resultados mostrados en las tablas 6.5 a 6.7 confirman este hecho con resultados más uniformes y positivos.

6.5 CONCLUSIONES

La silanización por inmersión o rociado produce una distribución del silano muy heterogénea, lo que da lugar a la formación de defectos en los recubrimientos de pintura y en consecuencia a fallos en el comportamiento de las capas al realizar ensayos mecánicos.

Para evitar la formación de estos defectos se introducen otros métodos de silanización, como incluir el aclarado de las muestras tras la silanización, tanto por inmersión como por rociado, o el pretratamiento con plasma atmosférico previo a dicha silanización. Todas estas condiciones llevan a una distribución homogénea del silano y por tanto, no se produce la formación de defectos en las capas de pintura, eliminándose así el

comportamiento aleatorio al realizar ensayos mecánicos.

Del análisis semicuantitativo de la cantidad de silicio adsorbido en la superficie tras la silanización, se deduce que el método en el que se incluye el aclarado de las muestras produce una disminución mayor de la adsorción de silano que en el resto de los casos. Sin embargo, se incluirá en capítulos siguientes para evaluar si esta disminución es determinante en su comportamiento frente a corrosión y en su función como enlace entre el sustrato y la pintura.

Estos resultados se hacen extensibles a la silanización en dos pasos (empleando BTSE y MPS), ya que se ha observado igualmente una distribución heterogénea del silano sobre el sustrato de aluminio al silanizar mediante inmersión. Así las condiciones de silanización por inmersión y por rociado se descartan y se introducen nuevas condiciones cuyo efecto se estudiará en capítulos posteriores. Estas condiciones serán:

- Inmersión en la disolución de BTSE seguido de inmersión en la disolución de MPS y 2 min de aclarado en agua desionizada.
- Rociado de la disolución de BTSE seguido de rociado de la disolución de MPS y 2 min de aclarado en agua desionizada.
- Tratamiento por plasma atmosférico de la superficie de aluminio seguido del rociado de la disolución de BTSE y rociado de la disolución de MPS.

6.6 CONCLUSIONS

Immersion or spray silanization methods provoke a heterogeneous distribution of silane, resulting in the formation of defects in paint coatings and their mechanical failure.

In order to avoid these defects, an atmospheric plasma torch treatment before silanization is applied. Homogeneous distribution of silane is achieved without the defects in the paint layer, removing the random mechanical failure of coatings.

Semiquantitative silicon analysis of the surfaces shows that draining processes strongly reduces silane adsorption on the surface. This process will be further analyzed in following chapters, in order to evaluate its effect on paint-substrate bonding and corrosion performance.

These results are extended to the two-step silanization method (with BTSE and MPS), as the heterogeneous distribution of silane also appears with immersion. Plain immersion and spraying conditions are discarded, and new conditions are defined, as follows:

- Immersion in BTSE solution followed by immersion in MPS solution and 2 min draining with deionized water.
- Spraying with BTSE solution followed by spraying with MPS solution and 2 min draining with deionized water.
- Atmospheric plasma treatment of aluminium surface followed by spraying with BTSE solution and spraying with MPS solution.

6.7 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ UNE EN ISO 1519. *Pinturas y barnices. Ensayo de plegado (mandril cilíndrico)*. (2002).
- ² UNE EN ISO 6271-1. *Pinturas y barnices. Ensayos de deformación rápida (resistencia al impacto). Parte 1: Ensayo de caída de una masa con percutor de gran superficie*. (2004).
- ³ UNE EN ISO 1520. *Pinturas y barnices. Ensayo de embutición*. (2007).
- ⁴ *Specifications for a quality label for Paint, lacquer and powder coatings on aluminium for architectural applications*, 11th Edition. QUALICOAT. Zurich, Suiza (2006).
- ⁵ N. Encinas, B. Díaz-Benito, J. Abenojar, M.A. Martínez. *Extreme durability of wettability changes on polyolefin surfaces by atmospheric pressure plasma torch*. Surface and Coatings Technology 205 (2010) 396–402.
- ⁶ A. Frignani, F. Zucchi, G. Trabanelli, V. Grassi. *Protective action towards aluminium corrosion by silanes with a long aliphatic chain*. Corrosion Science 48 (2006) 2258-2273.
- ⁷ A. Franquet, J. De Laet, T. Schram, H. Terryn, V. Subramanian, W.J. van Ooij, J. Vereecken. *Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry*. Thin Solid Films 384 (2001) 37-45.
- ⁸ A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken. *Study of the effect of different aluminium surface pretreatments on the deposition of thin non-functional silane coatings*. Surface and Interface Analysis 36 (2004) 681–684.

Capítulo 7

Efecto del tratamiento de plasma atmosférico sobre AA 6063

7.1 INTRODUCCIÓN

El pretratamiento previo a la deposición del silano tiene un efecto directo en su distribución sobre el sustrato de aluminio¹. Por lo que es necesario un tratamiento que además de limpiar, la modifique.

Con un pretratamiento ácido de decapado tienen lugar reacciones de oxidación que llevan a la formación de grupos -OH en la superficie y que por tanto, favorecen las uniones Al-O-Si. Sin embargo, ya se ha comentado que el pretratamiento ácido empleado en este estudio da lugar a una energía superficial del sustrato que resulta inadecuada para obtener una distribución homogénea de la disolución de silano.

En los últimos años se ha producido un aumento en el estudio de la fiabilidad de técnicas para el pretratamiento de aleaciones de aluminio medioambientalmente no dañinas. El uso del plasma destaca como una de ellas². La mayoría de los procesos con plasma son medioambientalmente correctos, pero requieren en muchos casos de condiciones de vacío que encarecen y dificultan el tratamiento. Por ello, los procesos de plasma atmosférico son mucho más atractivos y flexibles para aplicaciones a larga escala. El más económico es el uso del aire como gas para la generación de plasma cuya aplicación mejora la mojabilidad de superficies metálicas como el aluminio.

Se ha demostrado que los plasmas fríos son eficaces para reducir la contaminación por carbono en la superficie de aleaciones de aluminio AA 7075 y AA 2024³, además de mejorar la mojabilidad^{4,5}.

Por ejemplo el plasma atmosférico corona, que opera a baja frecuencia con corriente continua de ondas pulsadas, muestra un gran potencial para mejorar las propiedades de los materiales como la mojabilidad, la energía superficial y la adhesión. Son numerosos los estudios sobre su efecto. Así se ha demostrado que su aplicación sobre aluminio de aleación AA 1050 da como resultado la formación de una capa de óxido que mejora su resistencia frente a corrosión^{2,6}. También es conocido su efecto de limpieza superficial⁷, como sobre cables de aluminio empleando un electrodo de tubo o el uso de plasma de oxígeno eficaz para eliminar restos de lubricante de la superficie metálica.

El uso de antorcha de plasma atmosférico permite un tratamiento homogéneo de la superficie, minimizando el tiempo de aplicación y los costes. Es más conocido su efecto sobre vidrios o polímeros que sobre metal, aumentando la mojabilidad de la superficie y la adhesión de recubrimientos⁸. Sin embargo también se está usando recientemente sobre superficies metálicas para eliminar contaminantes orgánicos, modificar la superficie y mejorar la adhesión de recubrimientos orgánicos⁹.

El plasma atmosférico generado empleando aire se ha demostrado que mejora las uniones adhesivas del aluminio de aleación AA 2024 y AA 6061, de la misma familia que la que se emplea en este estudio, eliminando los contaminantes y modificando la capa de óxido, produciéndose una disminución del ángulo de contacto^{9,10}.

Subasri et al.¹¹ son los primeros en estudiar el efecto del pretratamiento con antorcha de plasma atmosférico de aire previo a la deposición de recubrimientos sol-gel sobre una aleación de aluminio. Encuentran que el tratamiento de plasma aumenta la protección frente a la corrosión.

En este capítulo se determinan las condiciones óptimas de aplicación del pretratamiento con antorcha de plasma atmosférico sobre la aleación de aluminio AA 6063. Se estudia como la distancia de la antorcha a la superficie o su velocidad afectan a la energía superficial del sustrato y producen cambios químicos en ella. También se analiza el proceso de envejecimiento del tratamiento hasta 48 h tras la aplicación del plasma.

Se pretende encontrar un tratamiento que mejore las condiciones de mojabilidad de la superficie de aluminio y por tanto la distribución de la disolución de silano al silanizar las muestras. Cuanto mayor es la energía libre superficial del sustrato menor es el ángulo de contacto del líquido de recubrimiento con él, por tanto mayor es la mojabilidad del sustrato, lo que conlleva a una mayor fuerza de adhesión¹².

Se estudia también la compatibilidad de estos sustratos tratados con plasma con las disoluciones de silano, en términos de energía superficial y trabajo de adhesión.

7.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se trata la superficie metálica con plasma atmosférico empleando aire como gas para generarlo. Se toman dos velocidades de pasada de la antorcha sobre la superficie

metálica, 1 m/min y 10 m/min, y tres distancias entre la antorcha y el sustrato, de 2 mm, 6 mm y 12 mm. Durante el proceso de envejecimiento las muestras se guardan a aproximadamente 25 °C y una humedad relativa del 50% en condiciones libres de polvo.

Para el cálculo de la energía superficial se miden los ángulos de contacto de tres líquidos sobre la superficie tratada (agua, diiodometano y tribromopropano) y se emplea el método de OWRK para determinarla. Los cambios en los enlaces químicos de la superficie se estudian mediante espectroscopía infrarroja, concretamente la técnica de RAIR.

La compatibilidad del sustrato tratado con la disolución de silano que se va a aplicar sobre la superficie, ya sea de MPS o BTSE, se analiza mediante el cálculo de la tensión superficial de las disoluciones de silano. Con estos valores y la energía superficial del sustrato se puede hallar el trabajo de adhesión y la presión de esparcimiento, determinando si la superficie tiene la suficiente energía superficial para que se produzca un mojado espontáneo.

7.3 RESULTADOS

7.3.1 Propiedades del sustrato tras el tratamiento de plasma

Al aplicar el tratamiento de plasma atmosférico sobre la superficie de aluminio con una velocidad de 10 m/min, se observa cómo el comportamiento de las muestras tratadas a 12 mm de altura se desmarca del de las otras dos condiciones (2 mm y 6 mm), obteniéndose para este caso unos valores de ángulo de contacto con agua superiores (figura 7.1).

Para 12 mm de altura, se puede afirmar que el efecto sobre los valores de ángulo de contacto (figura 7.1) es inicialmente bueno si se compara con la muestra decapada, que se toma como referencia. Sin embargo no perdura en el tiempo. En un primer momento la disminución es notable, de un 47% respecto al valor de la muestra de referencia, pero a la hora está prácticamente recuperada, a un 23% respecto a este valor. La recuperación continúa durante el resto del tiempo estudiado.

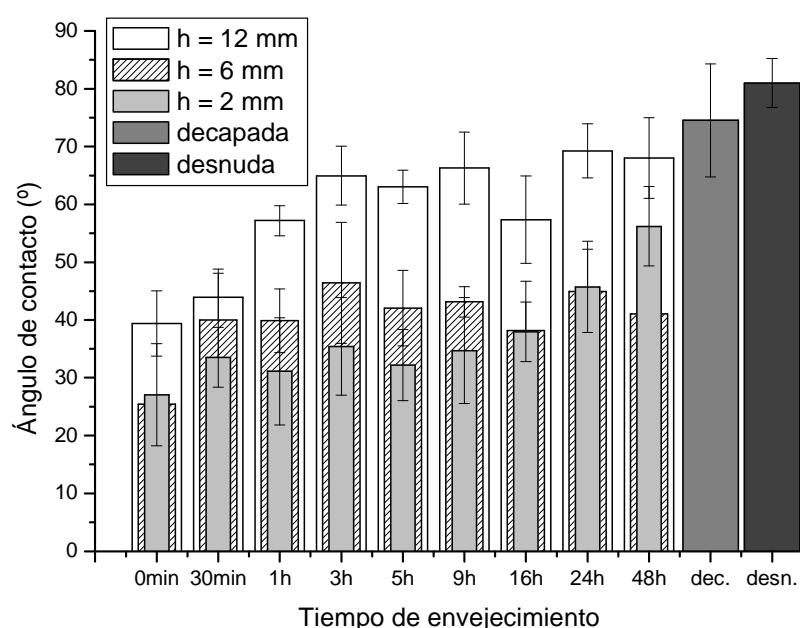


Figura 7.1. Ángulo de contacto con agua para el aluminio tratado con plasma a velocidad de 10 m/min para alturas de 2 mm, 6 mm y 12 mm, de la muestra decapada (dec.) y del aluminio desnudo (desn.).

Figure 7.1. Contact angle of water on atmospheric plasma treated aluminium, at 10 m/min speed and 2 mm, 6 mm and 12 mm torch-to-sample gap. Etched (“dec.”) and bare aluminium (“desn.”) are also shown.

Para las alturas de 2 mm y 6 mm, el efecto que produce el tratamiento sobre el sustrato es más intenso. La disminución inicial del ángulo de contacto con agua es prácticamente idéntica para ambas condiciones, de un 66% y un 64% respectivamente. A los 30 min, la recuperación para la altura de 6 mm es mayor. Sin embargo, esta condición es más estable en el tiempo y por tanto su recuperación es más lenta. En ambos casos hay una tendencia a recuperar el valor de la muestra de referencia, aunque con comportamientos diferentes, alcanzándose valores mayores al final del estudio para una altura de 2 mm.

En el caso de realizar el tratamiento a una velocidad de 1 m/min, el efecto sobre los valores de ángulo de contacto con agua es más intenso que el producido a 10 m/min. De nuevo el comportamiento de las muestras tratadas a una altura de 12 mm se diferencia del de los otros dos casos (2 mm y 6 mm), obteniéndose medidas muy inestables y fluctuantes a lo largo del tiempo de envejecimiento (figura 7.2).

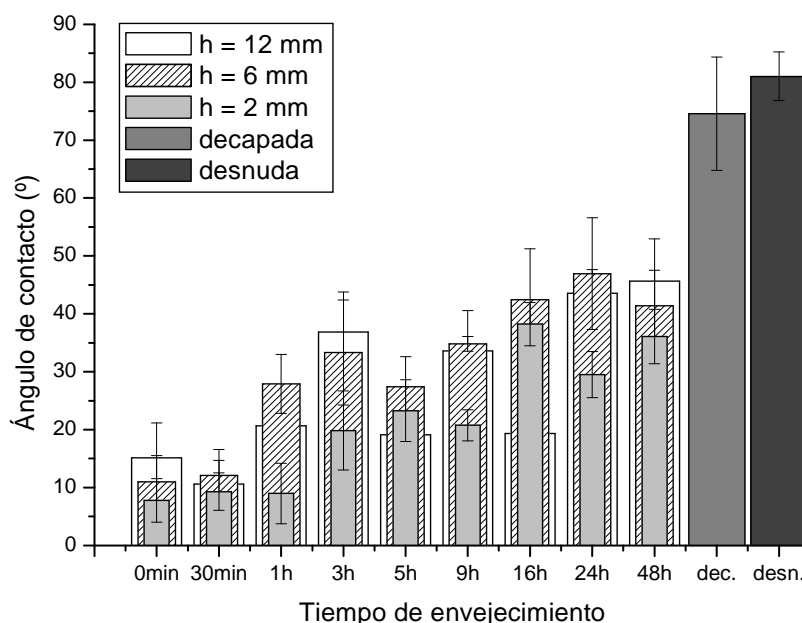


Figura 7.2. Ángulo de contacto con agua para muestras tratadas con plasma a velocidad de 1 m/min para alturas de 2 mm, 6 mm y 12 mm, de la muestra decapada (dec.) y del aluminio desnudo (desn.).

Figure 7.2. Contact angle of water on atmospheric plasma treated aluminium, at 1 m/min speed, and 2 mm, 6 mm and 12 mm torch-to-sample gap. Etched (“dec.”) and bare aluminium (“desn.”) are also shown.

El valor de ángulo de contacto en el momento inmediatamente posterior a la aplicación del plasma (0 min) es muy similar para las condiciones de 2 mm y 6 mm de altura. Se produce una gran disminución respecto al valor de la muestra de referencia, del 88% para 2 mm y del 84% para 6 mm. Sin embargo, a pesar de que los valores iniciales, a 0 min, son muy similares, la tendencia a la recuperación de cada condición es diferente, siendo mayor para 6 mm de altura.

La variación en el tiempo de los valores de ángulo de contacto para la altura de 2 mm parece producirse en etapas. Se mantiene constante desde el momento inicial (0 min) hasta 1 h, para aumentar a las 3 h volviéndose a mantener constante hasta 9 h a un valor 72% inferior al de referencia. A partir de las 16 h y hasta las 48 h, momento en el que finaliza el estudio, permanecen a un valor que corresponde aproximadamente a la mitad del inicial. En el caso de 6 mm de altura, la recuperación es más constante, con una tendencia lineal, aunque más rápida.

El efecto del tratamiento de plasma se traduce, en todas las condiciones estudiadas, en un aumento de la energía superficial, y más concretamente de su componente polar respecto al aluminio decapado (figura 7.3). Sin embargo, la componente dispersiva se mantiene aproximadamente constante durante todo el proceso de envejecimiento, con un valor que es prácticamente igual al de la muestra de referencia sin tratamiento de plasma, salvo fluctuaciones que se atribuyen al error experimental.

En el caso de una velocidad de 10 m/min, es para una altura de 12 mm para la que se encuentra un aumento menor de la componente polar y por tanto un efecto más leve del tratamiento de plasma, así como una recuperación mayor en el mismo intervalo de tiempo. De nuevo, el efecto para 6 mm de altura es menos intenso que para 2 mm, pero más estable en el tiempo.

Para la velocidad de 1 m/min, los valores más elevados se obtienen para 2 mm de altura, así como los más constantes durante el tiempo de envejecimiento. El máximo valor de energía superficial que se puede obtener al tratar la superficie con plasma a velocidad de 1 m/min es de 73,06 mN/m para la condición de 2 mm de altura. La intensidad con la que afecta el plasma a la superficie se ve afectada por la velocidad y la altura antorcha-superficie.

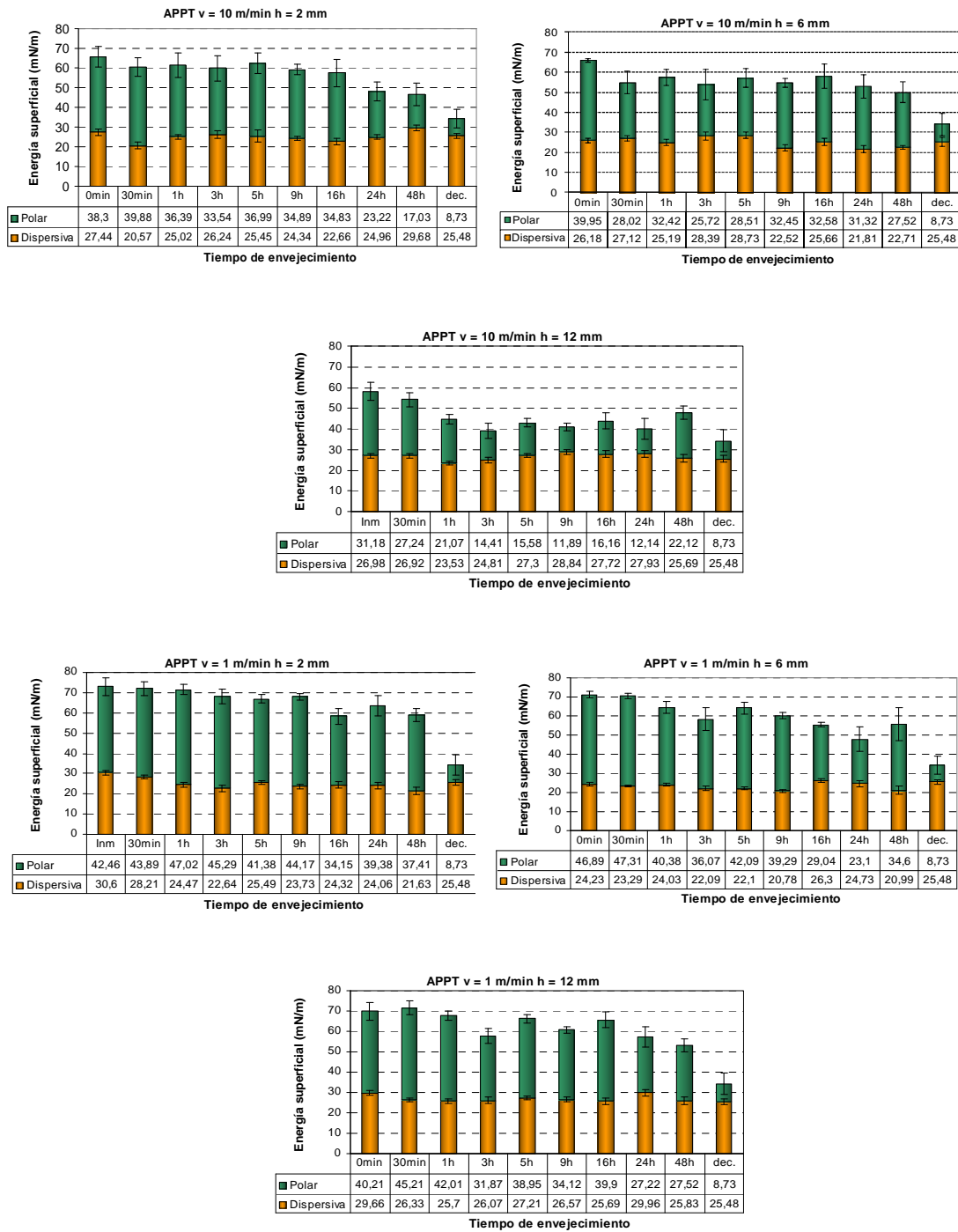


Figura 7.3. Componentes dispersiva y polar de la energía superficial para las condiciones v = 1 m/min y v = 10 m/min con alturas 2 mm, 6 mm y 12 mm.

Figure 7.3. Dispersive and polar components of surface energy, for plasma treated aluminium at 1 and 10 m/min speed, and 2 mm, 6 mm and 12 mm torch-to-sample gap.

Los espectros de infrarrojos obtenidos para las muestras tratadas con plasma en las condiciones de velocidad de 1 m/min a una altura de 2 mm y velocidad de 10 m/min a una altura de 6 mm, se presentan en la figura 7.4, acompañados del espectro correspondiente a la muestra de aluminio sin tratamiento de plasma. El tiempo transcurrido entre el tratamiento de plasma y la realización del ensayo es de una hora aproximadamente.

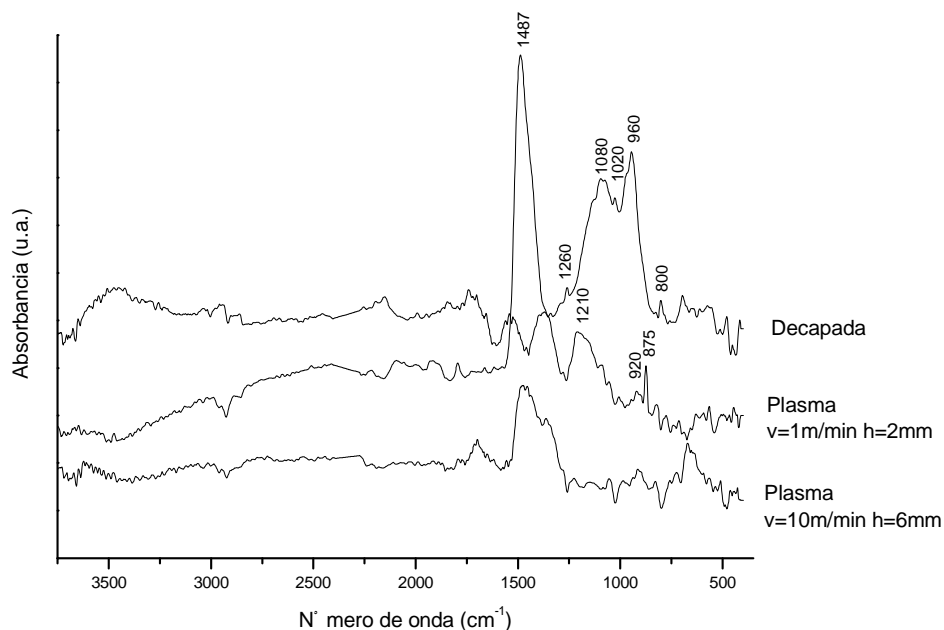


Figura 7.4. Espectro de infrarrojo de la muestra decapada previamente el tratamiento de plasma, así como las dos condiciones de tratamiento de plasma seleccionadas: velocidad de 1 m/min a una altura de 2 mm y velocidad de 10 m/min a una altura de 6 mm.

Figure 7.4. Infrared spectra of atmospheric plasma treated aluminium under the following conditions: 10 m/min speed for 6 mm torch-to-sample gap and 1 m/min speed for 2 mm height. Etched aluminium is also included.

En el espectro de la muestra de referencia, la región comprendida entre 1200 cm^{-1} y 850 cm^{-1} , donde se registran las bandas más intensas, es reflejo de la estructura de los óxidos en la superficie del aluminio, siendo indicativas de especies como los hidróxidos y oxi-hidróxidos^{13,14}.

Se destacan como bandas significativas aquellas que se asignan a la bohemita y pseudobohemita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) a 1080 cm^{-1} , con un hombro a 1160 cm^{-1} , y a 960 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de flexión de los hidroxilos ($\delta(\text{OH})$)¹³ y vibraciones elásticas de los enlaces Al-O ^{15,16} respectivamente. Estas bandas se ensanchan ya que solapan con aquellas correspondientes a las vibraciones y flexiones de los enlaces Al-OH

que se pueden encontrar en la región $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ¹³. Dentro de esta banda se observa claramente un pico a 1020 cm^{-1} que se asigna a dichos hidróxidos de aluminio y que en esta región absorben con una estructura de banda similar a la de la gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$)¹⁸.

También es destacable la banda a 800 cm^{-1} que está asociada a las vibraciones elásticas de los enlaces Al-C ¹³.

Al aplicar el plasma, la banda entre $1200\text{ y }850\text{ cm}^{-1}$ disminuye bruscamente en intensidad para ambas condiciones. Es destacable la aparición de un pico a 1487 cm^{-1} que se asigna a los enlaces Al=O ¹⁵.

En el caso en que la velocidad de aplicación del plasma es de 1 m/min a una altura de 2 mm , la banda a 1487 cm^{-1} es más intensa y además aparecen otros picos característicos. A 1210 cm^{-1} y 920 cm^{-1} se encuentran dos bandas correspondientes a los enlaces Al-O-Al ¹⁹. En ambos casos siguen observándose picos en la región correspondiente a los enlaces Al-OH ($1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$), aunque de poca intensidad.

Los espectros a números de onda mayores de 2000 cm^{-1} no muestran cambios significativos tras el tratamiento de plasma en ninguna de las condiciones estudiadas, exceptuando la banda comprendida entre 3700 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} . Esta corresponde a las vibraciones elásticas de los hidroxilos (-OH) y desaparece tras el tratamiento de plasma, indicando la pérdida de agua adsorbida en la estructura de los óxidos¹⁵. También desaparece el pico a 800 cm^{-1} asociado a contaminación sobre la superficie.

Para estudiar la evolución en el tiempo de los enlaces formados sobre la superficie como consecuencia del tratamiento de plasma, se vuelven a analizar por espectroscopía infrarroja las muestras tratadas en estas dos condiciones de aplicación del plasma a tiempos de envejecimiento de 24 h y 48 h . Los espectros obtenidos se presentan en la figura 7.5, representándose la región comprendida entre $2000\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$ donde se producen los cambios más significativos.

Se observan importantes diferencias entre los espectros inmediatos al tratamiento de plasma y los correspondientes a 24 h y 48 h . Sin embargo, entre 24 h y 48 h los espectros son muy similares en las dos condiciones analizadas. El proceso de envejecimiento es estable en este intervalo.

En ambas condiciones la disminución del pico a 1487 cm^{-1} correspondiente a los enlaces $\text{Al}=\text{O}$ es notable para los tiempos de envejecimiento estudiados (24 h y 48 h).

Para la condición de velocidad 1 m/min, la banda que tras el tratamiento de plasma presentaba un máximo a 1210 cm^{-1} y que se había asignado a los enlaces $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$, aumenta en intensidad y se ensancha como consecuencia del aumento de los enlaces $\text{Al}-\text{OH}$ ²⁰. Esta banda también aparece en los espectros obtenidos para la condición en la que la velocidad es de 10 m/min. El pico que se observaba a 1080 cm^{-1} en el espectro de la muestra de referencia, correspondiente a las vibraciones de flexión de los hidroxilos en la estructura de la bohemita, aparece como un hombro para ambas condiciones de aplicación del plasma estudiadas. Este pico no había desaparecido completamente tras el tratamiento y con el envejecimiento parece aumentar.

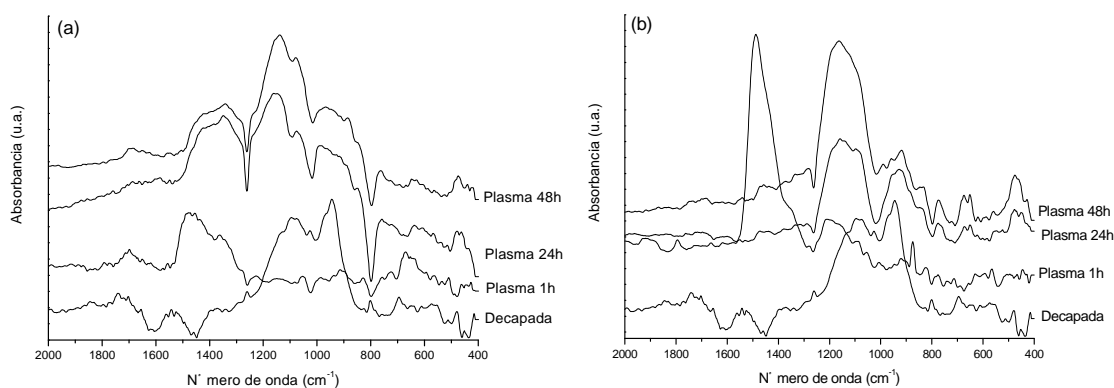


Figura 7.5. Espectro de infrarrojo de la muestra decapada previamente al tratamiento de plasma, así como dos condiciones de tratamiento de plasma: (a) velocidad de 10 m/min a una altura de 6 mm y (b) velocidad de 1 m/min a una altura de 2 mm a varios tiempos de envejecimiento (1 h, 24 h y 48 h).

Figure 7.5. Infrared spectra of atmospheric plasma treated aluminium under the following conditions: (a) 10 m/min speed for 6 mm torch-to-sample gap and (b) 1 m/min speed for 2 mm height, for different aging times (1, 24 and 48 h). Etched aluminium is also included.

En la región entre 1000 y 860 cm^{-1} se observa, para ambas condiciones, el crecimiento de una banda que contiene el pico correspondiente a los enlaces $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ a 920 cm^{-1} y que parece asemejarse de nuevo a la que se había obtenido para la muestra de referencia y que correspondía a la bohemita. El aumento de los enlaces $\text{Al}-\text{OH}$, como consecuencia del envejecimiento, contribuye también a un aumento de los espectros en esta región.

Es destacable que el pico que se habían asignado a los enlaces $\text{Al}-\text{C}$ a 800 cm^{-1} y que desaparecía tras el tratamiento de plasma en ambas condiciones, no reaparece durante el tiempo de envejecimiento estudiado.

7.3.2 Compatibilidad de las disoluciones de silano con el aluminio pretratado.

Trabajo de adhesión

En la tabla 7.1 se resumen los valores de energía superficial obtenidos para las muestras decapada y tratadas con plasma calculados inmediatamente después de aplicar el pretratamiento. Se incluyen también las tensiones superficiales de las disoluciones de MPS al 1% en agua desionizada a pH 4 tras ser hidrolizada 60 min y de BTSE al 1% en una mezcla de agua a pH 4 al 93% y metanol al 6% tras ser hidrolizada 72 h.

Tabla 7.1. Energía superficial del aluminio decapado y tratado con plasma. Tensión superficial de las disoluciones de silano.

Table 7.1. Surface energy of etched and plasma treated aluminium. Surface tension of silane solutions.

Pretratamiento		Energía superficial (mN/m)
Decapada		$34,2 \pm 6,1$
Plasma	$v = 10 \text{ m/min}$	$h = 2 \text{ mm}$ $65,7 \pm 5,5$
		$h = 6 \text{ mm}$ $66,1 \pm 0,9$
		$h = 12 \text{ mm}$ $58,2 \pm 4,4$
	$v = 1 \text{ m/min}$	$h = 2 \text{ mm}$ $73,1 \pm 0,9$
		$h = 6 \text{ mm}$ $71,1 \pm 1,9$
		$h = 12 \text{ mm}$ $69,9 \pm 2,6$
Disolución		Tensión superficial (mN/m)
MPS		$44,3 \pm 0,5$
BTSE		$61,5 \pm 0,5$

La energía superficial del sustrato decapado es inferior a la tensión superficial de las disoluciones de silano de MPS y de BTSE. Sin embargo, el tratamiento con plasma atmosférico aumenta la energía superficial del sustrato de aluminio, alcanzando valores superiores a la tensión superficial de la disolución de MPS en todas las condiciones estudiadas y muy similares a la del BTSE.

A partir de los valores de energía superficial de los sustratos y tensión superficial de las disoluciones de silano se puede calcular el trabajo de adhesión. Según Zisman, un líquido moja completamente a un sólido cuando el trabajo de cohesión para la formación de la superficie líquida es menor que el necesario para la formación de la interfase²¹. Es decir, de acuerdo con la ecuación

$$S = W_a - W_c \quad [\text{Ecuación 7.1}]$$

el sólido será mojado completamente cuando la presión de esparcimiento S sea positiva y no cuando sea negativa.

A partir de la ecuación de Young (ecuación 3.1) y la del trabajo de adhesión de Dupré²¹:

$$W_a = \gamma_l + \gamma_s - \gamma_{ls} \quad [\text{Ecuación 7.2}]$$

sabiendo que γ_{ls} representa la tensión interfacial entre el sólido y el líquido, se obtiene la ecuación del trabajo de adhesión de Young-Dupré²¹:

$$W_a = \gamma_l \cdot (\cos\theta + 1) \quad [\text{Ecuación 7.3}]$$

De acuerdo con OWRK, el trabajo de adhesión también se puede expresar a partir de las componentes polar y dispersiva de la energía superficial de la superficie y del líquido de recubrimiento según la siguiente ecuación^{22,23}:

$$W_a = 2 \left(\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \right) \quad [\text{Ecuación 7.4}]$$

Por otro lado el trabajo de cohesión puede ser definido como²¹:

$$W_c = 2 \cdot \gamma_l \quad [\text{Ecuación 7.5}]$$

Del cálculo del trabajo de cohesión para ambas disoluciones de silano, MPS y BTSE, y del trabajo de adhesión respecto a las superficies con distintos pretratamientos se obtienen los valores para la presión de esparcimiento, que se presentan en la figura 7.6.

Para la superficie decapada, la presión de esparcimiento es negativa tanto para la disolución de MPS como para la de BTSE. Sin embargo, al aplicar el tratamiento de plasma este valor aumenta, siendo positivo en todos los casos, exceptuando la condición de tratamiento de plasma a 10 m/min y 12 mm de altura. Por otro lado este valor es más positivo para los tratamientos de plasma a velocidad de 1 m/min.

No se observan diferencias significativas en la presión de esparcimiento entre 2 y 6 mm de altura de la antorcha respecto a la superficie para ambos silanos al aplicar el plasma a una velocidad de 10 m/min y tampoco para el caso de la velocidad de 1 m/min. Sí se observa en todos los casos que es más positiva para la disolución de MPS que para la de BTSE.

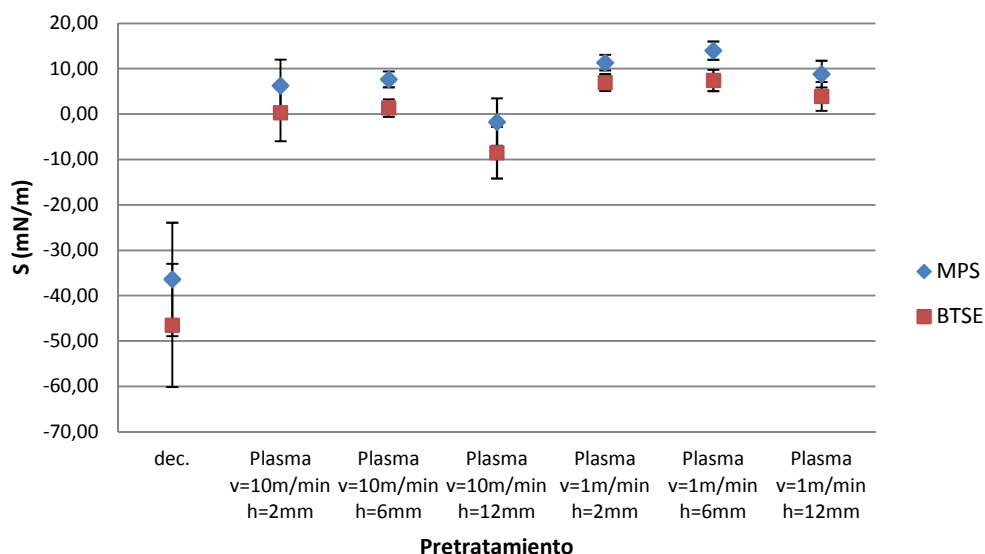


Figura 7.6. Presión de esparcimiento para la muestra decapada y aquella pretratadas con plasma (tiempo inmediato tras el pretratamiento) respecto a las disoluciones de MPS y BTSE.
 Figure 7.6. Spreading pressure of etched and freshly plasma treated aluminium for MPS and BTSE solutions.

7.4 DISCUSIÓN

Tras el tratamiento de plasma se observa, en las seis condiciones estudiadas, una disminución en los valores de ángulo de contacto con agua respecto a la muestra de referencia²⁴. Esta es máxima para la velocidad de 1 m/min y altura de 2 mm, alcanzando una reducción del 88% para el tiempo inmediato tras el tratamiento. Otros autores registran también disminuciones de hasta el 60% tras tratamientos de plasma a baja temperatura²⁵.

La reacción de la superficie al ser tratada y su evolución en el tiempo depende de la condición empleada para la aplicación del plasma. Así los valores de ángulo de contacto obtenidos para una altura de 12 mm, tanto a velocidad de 10 m/min como de 1 m/min, y su comportamiento a lo largo del tiempo de envejecimiento se diferencian del resto de condiciones. En el caso de la velocidad más rápida, la variación respecto a los valores que se obtienen para la muestra de referencia es significativa hasta un tiempo de 30 min, reduciéndose a casi la mitad de dicho valor (figura 7.1). A partir de este momento la recuperación es rápida. La elevada velocidad junto con la distancia de la antorcha a la muestra hacen que el efecto del plasma sea débil y por tanto la recuperación rápida²⁶. En cuanto a la velocidad más lenta, la altura produce un efecto inestable en el tiempo,

presentando fluctuaciones en los valores de ángulo de contacto con agua (figura 7.2), de modo que su efecto es igualmente limitado.

En cuanto al resto de condiciones, parece que, a velocidad más lenta, el efecto es más intenso (figuras 7.1 y 7.2), principalmente para la condición de altura de 2 mm, tanto inicialmente como durante el tiempo de envejecimiento. El aumento de la velocidad y de la distancia antorcha-superficie produce un aumento en los valores de ángulo de contacto debido a la reducción de la densidad del plasma y del calor (figura 7.1 y 7.2)²⁶, lo que se relaciona con el hecho de que el tiempo de tratamiento afecta el grado de activación de la superficie^{24,26}.

Se observan diferencias significativas entre los comportamientos para las alturas de 2 y 6 mm a velocidad 1 m/min. El efecto inicial del tratamiento es muy similar, como se vio en la figura 7.2. Sin embargo, tienen ritmos y procesos de recuperación diferentes; en un caso es escalonado (2 mm) mientras que para el otro es más continuo y rápido (6 mm).

Para las condiciones de altura de 2 mm y 6 mm, a una velocidad de 10 m/min, los valores de ángulo de contacto iniciales son similares, con una tendencia a la recuperación que parece más rápida en el caso de 2 mm mientras que el efecto para 6 mm permanece más constante en el tiempo.

El plasma produce un efecto de limpieza^{7,25,26}, que disminuye el espesor de la capa de contaminación por carbono en la superficie del metal^{7,25-28}, además de un cambio en la composición química de los óxidos de aluminio^{27,29}. Ambos comportamientos tienen un impacto en la energía superficial del sustrato²⁸, produciendo una disminución en los valores de ángulo de contacto que se traduce en un aumento de la mojabilidad^{24,25}.

Por espectroscopía infrarroja se observa el efecto de limpieza del plasma sobre el sustrato con la desaparición del pico a 800 cm^{-1} que corresponden a impurezas sobre la superficie. Esto también se corrobora con la disminución de la banda en torno a 3500 cm^{-1} , que como se comentó corresponde al agua adsorbida por los óxidos de la superficie.

Tras el tratamiento de plasma se rompen los enlaces de la bohemita y la pseudobohehita, observándose la disminución de las bandas a 1085 cm^{-1} y 960 cm^{-1} , compuestos muy estables y poco reactivos que pueden dificultar los procesos de anclaje de los silanos sobre el sustrato de aluminio. Así da lugar a la formación de enlaces $\text{Al} = \text{O}^2$, apareciendo

un pico a 1487 cm^{-1} , que siendo más activos, aunque inestables, favorecerán la interacción silano-sustrato. También se forman enlaces Al-O-Al en el caso de la condición de velocidad de 1 m/min y altura de 2 mm.

El aumento de la mojabilidad, debido al efecto del tratamiento de plasma, produce cambios notables sobre la energía superficial (figura 7.3) haciendo que esta aumente⁷. Sin embargo, en todos los casos estudiados sólo aumenta una de sus componentes, la polar²⁸, mientras que la dispersiva se mantiene prácticamente constante durante todo el proceso de envejecimiento no apreciándose cambios significativos respecto a la correspondiente componente de la muestra decapada. Este aumento exclusivo de la componente polar de la energía superficial puede explicarse por la formación de enlaces Al=O tras la aplicación de plasma como se muestra en los espectros de infrarrojos (figura 7.4).

A pesar de que los procesos de recuperación puedan ser diferentes dependiendo de la condición empleada para la aplicación de plasma, en todos se tiende a la recuperación del valor previo al tratamiento, tanto para los valores de ángulo de contacto, que aumentan, como los de energía superficial, que disminuyen con el tiempo de exposición a la atmósfera. La elevada energía superficial obtenida tras el tratamiento de plasma decrece con el tiempo debido al contacto de la superficie de la muestra con los contaminantes del aire^{27,28}, entre otros, y a la inestabilidad del enlace Al=O.

Los espectros de infrarrojo realizados para tiempos de envejecimiento de 24 h y 48 h (figura 7.5) corroboran la inestabilidad del proceso. La disminución del pico a 1487 cm^{-1} y la aparición de las bandas en las regiones entre 1260 y 862 cm^{-1} indican que el efecto del tratamiento de plasma no es estable y confirman por tanto lo obtenido mediante el estudio de ángulo de contacto. Tras un tiempo de envejecimiento de 24 h, la banda correspondiente a los enlaces Al=O ha disminuido notablemente para dar lugar a la formación de otros enlaces más estables, como consecuencia del contacto del sustrato con el agua atmosférica, así como a la recuperación parcial de los enlaces que se encontraban originalmente en la muestra de referencia, como son los picos característicos de la bohemita. Sin embargo, la eliminación de contaminación sobre la superficie (Al-C) permanece durante el tiempo estudiado. En las aplicaciones industriales, es importante conocer el proceso de envejecimiento tras el tratamiento de plasma, ya que el mantenimiento de una elevada energía superficial en el tiempo está directamente relacionado con costes de producción y almacenamiento^{25,26}.

Dada la cantidad de datos y, en muchos casos, el solapamiento de las barras de error (figuras 7.1 y 7.2), que hacen que no haya una condición que destaque notablemente sobre el resto, se emplea un método estadístico denominado *clustering* para determinar qué condiciones son estadísticamente influyentes y por tanto conocer su importancia práctica. El *clustering* consiste en encontrar agrupamientos de tal forma que los objetos de un grupo sean similares entre sí y diferentes de los objetos de otros grupos. Así, se sustituyen los objetos que componen un agrupamiento por un centroide, de modo que será a partir de este centroide desde el que se mida la distancia entre *clusters*.

Se han tomado como variables de trabajo los ángulos de contacto de los tres líquidos empleados (agua, diiodometano y tribromopropano) y la energía superficial, así como sus componentes polar y dispersiva. Esta técnica permite agrupar las 54 condiciones estudiadas (combinando velocidades de 1 m/min y 10 m/min, alturas de 2 mm, 6 mm y 12 mm, y tiempos de envejecimiento desde 0 min a 48 h) en el número de grupos deseados con comportamientos similares.

El proceso se hace en dos fases. En primer lugar se realiza un *clustering* jerárquico en el que se agrupan una a una las condiciones más cercanas, sustituyendo la pareja formada por el centro, hasta llegar al número de *clusters* deseados (en este caso cinco). Esto proporciona un dendograma, muy útil a la hora de determinar el número de agrupamientos, así como para detectar *outliers*.

En la segunda fase, no jerárquica, se parte de las propiedades de los *cluster* formados (semillas de los nuevos *cluster*) y se reagrupan los materiales de nuevo en el número de *clusters* final deseados. Se emplea un algoritmo (*k-mean*) que va refinando los *clusters* iterativamente, hasta llegar a una solución convergente. En este caso serán cuatro.

Los datos correspondientes a las agrupaciones (*clusters*) finales se recogen en la tabla 7.2. En primer lugar cabe destacar que los tiempos estudiados para una velocidad de 1 m/min y una altura de 12 mm no muestran unas propiedades continuas, observándose que pertenecen aleatoriamente a los *clusters* 1, 2 y 3. Esto corrobora lo discutido a partir de los datos obtenidos mediante ángulo de contacto: esta condición proporciona valores inestables en el tiempo y por tanto no es adecuada, debiendo ser descartada.

Tabla 7.2. Agrupaciones en función de velocidad y altura de la antorcha de plasma y tiempo de envejecimiento.

Tabla 7.2. Clusters as a function of speed and height of plasma torch, and aging time.

<i>Cluster</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
v = 1 m/min	h = 2 mm	0 min – 30 min	1 h - 9 h	16 h – 48 h
	h = 6 mm		0 min – 30 min	1 h – 16 h; 48 h
	h = 12 mm	0 min	30 min; 1 h; 5 h; 16 h	3 h; 9 h; 24 h; 48 h
v = 10 m/min	h = 2 mm		0 min	30 min - 16 h
	h = 6 mm		0 min	30 min - 48 h
	h = 12 mm			0 min – 30 min

A una velocidad mayor (10 m/min), la altura de 12 mm no provoca resultados aleatorios. Sin embargo, exceptuando los valores a tiempos iniciales (0 min y 30 min) que se encuentran en el *cluster* 3, el resto de tiempos pertenecen al *cluster* 4, junto con los tiempos más elevados para el resto de condiciones (velocidades 1 m/min y 10 m/min y alturas de 2 mm y 6 mm). Esto confirma su comportamiento diferente, así como una tendencia rápida a la recuperación del estado previo al tratamiento con plasma. En la tabla 7.3, en la que se recogen los valores medios para cada *cluster* de todos los parámetros con los que se ha hecho el análisis estadístico, se observa cómo los valores del *cluster* 4 son los menos favorables, con valores de ángulo de contacto muy elevados y energía superficial menor, similares a los de la muestra de referencia. Por ello también esta condición será descartada.

 Tabla 7.3. Propiedades de las agrupaciones (*clusters*).

Table 7.3. Properties of clusters.

<i>Cluster</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Ángulo agua (°)	10,74	18,19	37,74	57,92
Ángulo diiodometano (°)	11,16	29,64	35,36	37,19
Ángulo tribromopropano (°)	38,55	40,25	48,54	54,02
σ (mN/m)	71,68	68,23	58,24	44,19
σ_p (mN/m)	42,19	43,03	33,43	17,67
σ_d (mN/m)	29,49	25,20	24,81	26,52

La condición de velocidad de 1 m/min y altura de 2 mm es la única que contiene datos en el *cluster* 1 y además está segregada en los *clusters* 2 y 3. En el *cluster* 1 los valores medios de ángulo de contacto son los más bajos y en consecuencia la energía superficial es la más alta. Esto significa que el efecto inicial que se produce sobre esta muestra es más intenso que en el resto de condiciones.

Las otras condiciones parecen tener un comportamiento similar entre sí, englobándose principalmente en el *cluster* 3. En el tiempo 0 min, todas ellas pertenecen al *cluster* 2, con un valor medio para el ángulo de contacto en agua de 18°. Este *cluster* presenta valores similares a los del *cluster* 1, de modo que el efecto inicial no será muy distinto al producido por la condición de velocidad más lenta y altura de 2 mm. Sin embargo, a los 30 min tras la aplicación de plasma se produce una recuperación, alcanzándose un valor de ángulo de contacto con agua de 37° (*cluster* 3). Sólo la condición de velocidad 10 m/min y 6 mm de altura se mantiene en el *cluster* 3 para todos los tiempos analizados a partir de 1 h de envejecimiento. Esto indica que, aunque todas tienen comportamientos estadísticamente similares, esta es la más estable en el tiempo, con un valor medio de energía superficial de 58,24 mN/m y de ángulo de contacto 37,74°.

Este estudio permite seleccionar las condiciones óptimas para el tratamiento de plasma sobre el aluminio, considerando como óptimas aquellas en las que los valores de ángulo de contacto son menores y los de energía superficial mayores²⁶. Se elige la velocidad 1 m/min y altura de 2 mm debido a que el efecto producido sobre la muestra es el más notable y duradero, con valores de energía superficial inferiores que en el resto de condiciones. Para el momento inicial (0 min) el ángulo de contacto con agua tiene un valor de 10,74° y la energía superficial total es 71,68 mN/m. Por otro lado la condición de velocidad 10 m/min y 6 mm de altura también resulta adecuada. A pesar de dar como resultado valores de energía superficial algo inferiores a la condición elegida en primer lugar, se considera que su estabilidad en el tiempo y la rapidez que proporciona al tratamiento, así como un menor calentamiento del sustrato hacen de ella una condición más adecuada para su empleo en la industria. Es importante el mantenimiento durante un largo periodo de tiempo de una elevada energía superficial ya que está altamente relacionado con los costes de producción y almacenamiento²⁶. Así se elige esta condición por sus buenos resultados de mojabilidad y por proporcionar el proceso más económico²⁵.

El análisis por espectroscopía infrarroja de las superficies de aluminio tratadas en las dos condiciones seleccionadas (figura 7.4) corroboran estos efectos. Así el pico a 1487 cm⁻¹ correspondiente a los enlaces Al=O es más intenso para la condición de velocidad más lenta (1 m/min) y aparecen bandas correspondientes a enlaces que no se encuentran en el caso de la velocidad más rápida (10 m/min) como son el Al-O-Al.

Se espera que los enlaces $\text{Al}=\text{O}$ se hidraten para formar $\text{Al}-\text{OH}$ con la absorción de una molécula de agua, ya sea por contacto con el agua atmosférica como con el agua que contiene la disolución de silano en la que será sumergido¹⁵, que serán necesarios para favorecer la interacción silano-sustrato. En la figura 7.5, como ya se ha comentado, el aumento de las bandas en torno a 1160 cm^{-1} y 860 cm^{-1} indican la formación de este tipo de enlaces $\text{Al}-\text{OH}$ transcurridas 24 h desde el tratamiento de plasma.

Para comprobar la efectividad de estos tratamientos sobre el aluminio en la distribución de la disolución de silano se compara la energía superficial del sustrato con la tensión superficial de las disoluciones de silano y se calcula el trabajo de adhesión.

La adhesión es una de claves para obtener buenas propiedades mecánicas y fisico-químicas en los materiales de recubrimiento. Para una buena adhesión se debe producir un contacto íntimo en la intercara entre el recubrimiento y el sustrato. La primera ley de adhesión, explicada por la teoría de adsorción, establece que la energía libre superficial del sustrato comparada con la del material de recubrimiento debe ser lo suficientemente alta como para que el ángulo de contacto de las dos fases tienda al menor valor posible, esto lleva a un mojado espontáneo¹².

De la tabla 7.1 se deducía que la energía superficial del sustrato decapado es inferior a la tensión superficial de las disoluciones de silano MPS y BTSE lo que impide que el mojado sea espontáneo.

La presión de esparcimiento calculada a partir del trabajo de adhesión y del de cohesión para la superficie decapada y las disoluciones de MPS y BTSE tiene un valor negativo (figura 7.6). Esto implica que las disoluciones no mojen completamente la superficie y por ello no se distribuyen homogéneamente, produciendo acumulaciones en determinadas zonas del sustrato como se había observado en el capítulo anterior (figura 6.3).

Al tratar la superficie del aluminio con plasma atmosférico se produce un aumento de la energía superficial que supera el valor de la tensión superficial de la disolución del MPS y del BTSE. El aumento en la mojabilidad de las superficies hace que sean más compatibles con las disoluciones de silano que se emplearán para la silanización.

Al aplicar el tratamiento de plasma la presión de esparcimiento adquiere un valor positivo: el sólido será mojado completamente por el líquido. Hay una excepción, la

condición de 10 m/min de velocidad y 12 mm de altura para la que este valor sigue siendo negativo. Se ha visto que esta condición es la que produce un efecto menos intenso en la variación de energía superficial que, como se ve aquí, resulta inadecuado para mejorar la distribución de silano y se confirma que debe ser descartada.

Sin embargo, la velocidad de 1 m/min en el tratamiento de plasma produce un efecto de mayor intensidad sobre la energía superficial del sustrato y por tanto lo hace más mojabable (figura 7.3). Así el valor de la presión de esparcimiento es más positivo comparado con el producido tras un tratamiento de plasma a 10 m/min cuyos valores están muy próximos a cero para la disolución de BTSE. Por tanto estas superficies son compatibles con las disoluciones de silano, principalmente con la disolución de BTSE.

7.5 CONCLUSIONES

Tras un estudio detallado del efecto del plasma atmosférico sobre el aluminio y su evolución en el tiempo se toman dos condiciones óptimas de aplicación, considerando como óptimas aquellas en las que los valores de ángulo de contacto son menores y los de energía superficial mayores. Se elige la condición de velocidad de 1 m/min y 2 mm de altura debido a que el efecto producido sobre la muestra es el más intenso y prolongado en el tiempo, con valores de energía superficial inferiores a los del resto de condiciones. Y por otro lado, la condición de velocidad 10 m/min y 6 mm de altura, que a pesar de producir valores de energía superficial algo inferiores a la condición elegida en primer lugar, se considera que su estabilidad en el tiempo y la rapidez que proporciona al tratamiento haciéndolo más económico, así como un menor calentamiento del sustrato hacen de ella una condición más adecuada para su empleo en la industria.

La tensión de esparcimiento de las disoluciones de BTSE y MPS respecto al sustrato decapado resulta negativa. Este hecho explica la distribución heterogénea del silano que se había observado al silanizar el aluminio en el capítulo anterior. Sin embargo, el tratamiento con plasma atmosférico parece solucionar el problema generando superficies con mayor energía superficial, que lleva a obtener un resultado positivo en la tensión de esparcimiento y por tanto, asegura la mojabilidad espontánea del sustrato con las disoluciones de silano.

7.6 CONCLUSIONS

After a detailed analysis of the atmospheric plasma treatment effect on aluminium, two application conditions are selected, in terms of lower contact angles and higher surface energy results. The treatment carried out at 1 m/min speed and torch-to-substrate distance of 2 mm, shows the more intense effect, presenting the lowest surface energies. At 10 m/min speed and 6 mm torch-to-substrate distance, the effect is not that aggressive, but it is the most stable in time, with an almost negligible heating of the substrate. Hence it is more adequate for industrial applications.

Spreading pressure of BTSE and MPS solutions is negative on etched aluminium. This fact explains the heterogeneous distribution of silane shown in the previous chapter. However, atmospheric plasma treatment solves this problem, generating specimens with higher surface energy, thus giving positive values of spreading pressure and assuring the spontaneous wetting of the substrate with silane solutions.

7.7 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken. *Study of the effect of different aluminium surface pretreatments on the deposition of thin non-functional silane coatings*. Surface and Interface Analysis 36 (2004) 681–684.
- ² M. Jariyaboon, P. Møller, R.E. Dunin-Borkowski, S.I. In, I. Chorkendorff, R. Ambat. *The effect of atmospheric corona treatment on AA1050 aluminium*. Corrosion Science 52 (2010) 2155–2163.
- ³ J. Edington, A. Padwal, A. Williams, J. O'Keefe, T.J. O'Keefe. *A study on the effect of an atmospheric cold plasma pretreatment on the surface of aircraft aluminum alloys and in cerium conversion coating deposition processes*. Metal Finishing 103 (2005) 38-41.
- ⁴ W. Polini, L. Sorrentino. *Improving the wettability of 2024 aluminium alloy by means of cold plasma treatment*. Applied Surface Science 214 (2003) 232–242.
- ⁵ L. Sorrentino, L. Carrino. *2024 aluminium alloy wettability and superficial cleaning improvement by air cold plasma treatment*. Journal of Materials Processing Technology 209 (2009) 1400–1409.
- ⁶ D. Minzari, P. Møller, P. Kingshott, L.H. Christensen, R. Ambat. *Surface oxide formation during corona discharge treatment of AA 1050 aluminium surfaces*. Corrosion Science 50 (2008) 1321–1330.
- ⁷ I.S. Choi, S.W. Hwang, J.C. Park. *Application of medium frequency atmospheric plasma on continuous aluminum wire cleaning for magnet wire manufacturing*. Surface and Coatings Technology 142-144 (2001) 300-305.
- ⁸ N. Encinas, B. Díaz-Benito, J. Abenojar, M.A. Martínez. *Extreme durability of wettability changes on polyolefin surfaces by atmospheric pressure plasma torch*. Surface and Coatings Technology 205 (2010) 396–402.
- ⁹ I. Fundeanu, D. Klee, A. Kwakernaak, J.A. Poulis. *The effect of substituted poly(p-xylylene) on the quality of bonded joints when used as a primer replacement*. International Journal of Adhesion and Adhesives 30 (2010) 111–116.

- ¹⁰ R. Rechner, I. Jansen, E. Beyer. *Influence on the strength and aging resistance of aluminium joints by laser pre-treatment and surface modification*. International Journal of Adhesion and Adhesives 30 (2010) 595–601.
- ¹¹ R. Subasri, A. Jyothirmayi, D.S. Reddy. *Effect of plasma surface treatment and heat treatment ambience on mechanical and corrosion protection properties of hybrid sol–gel coatings on aluminum*. Surface and Coatings Technology 205 (2010) 806–813.
- ¹² M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, G.E. Thompson. *Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers*. Progress in Organic Coatings 57 (2006) 307–313.
- ¹³ F. Fondeur, J.L. Koenig. *FT-IR characterization of the surface of aluminium as a result of chemical treatment*. Journal of Adhesion 40 (1993) 189-205.
- ¹⁴ N. Hirani, D. Chvedov, R. Jones. *Characterization of organic monolayers on the surface of aluminum in the process of thermal treatment*. Thin Solid Films 516 (2007) 310-315.
- ¹⁵ P.R. Underhill, D.L. DuQuesnay. *The reaction of water with abraded aluminum surfaces as studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)*. Applied Surface Science 141 (1999) 138-140.
- ¹⁶ J. van den Brand, O. Blajiev, P.C.J. Beentjes, H. Terryn, J.H.W. de Wit. *Interaction of anhydride and carboxylic acid compounds with aluminum oxide surfaces studied using infrared reflection absorption spectroscopy*. Langmuir 20 (2004) 6308-6317.
- ¹⁷ L. Favaro, A. Boumaza, P.Roy, J. Lédion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, A.M. Huntz, R. Tétot. *Experimental and ab initio infrared study of χ -, κ - and α -aluminas formed from gibbsite*. Journal of Solid State Chemistry 183 (2010) 901-908.
- ¹⁸ J.T. Klopogge, H.D. Ruan, R.L. Frost. *Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspora*. Journal of Materials Science 37 (2002) 1121-1129.

- ¹⁹ L.A. Prado, M. Sriyai, M. Ghislandi, A. Barros-Timmons, K. Schulte. *Surface modification of alumina nanoparticles with silane coupling agents*. Journal of the Brazilian Chemistry Society, 21 (2010) 2238-2245.
- ²⁰ G.A. Dorsey Jr. *The characterization of anodic aluminas. Barrier layer composition and structure*. Journal of Electrochemical Society 113 (1966) 284-286.
- ²¹ D.E. Packham. *Handbook of Adhesion*. Longman Scientific & Technical. Harlow, Inglaterra (1992).
- ²² M. Salou, S. Yamazaki, N. Nishimiya, K. Tsutsumi. *Wettability characteristics of treated aluminum surfaces*. Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects 139 (1998) 299–310.
- ²³ R. Mahlberg, H.E.-M. Niemi, F. Denes, R.M. Rowell. *Effect of oxygen and hexamethyldisiloxane plasma on morphology, wettability and adhesion properties of polypropylene and lignocellulosics*. International Journal of Adhesion and Adhesives 18 (1998) 283-297.
- ²⁴ C.J. Lee, S.K. Lee, D.C. Ko, D.J. Kim, B.M. Kim. *Evaluation of surface and bonding properties of cold rolled steel sheet pretreated by Ar/O₂ atmospheric pressure plasma at room temperature*. Journal of Materials Processing Technology 209 (2009) 4769-4775.
- ²⁵ W. Polini, L. Sorrentino. *Adhesion of protective coating on a surface of aluminium alloy treated by air cold plasma*. International Journal of Adhesion and Adhesives 27 (2007) 1-8.
- ²⁶ M.C. Kim, S.H. Yang, J.H. Boo, J.G. Han. *Surface treatment of metals using an atmospheric pressure plasma jet and their surface characteristics*. Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 839-844.
- ²⁷ H. Li, A. Belkind, F. Jansen, Z. Orban. *An in situ XPS study of oxygen plasma cleaning of aluminum surfaces*. Surface and Coatings Technology 92 (1997) 171-177.
- ²⁸ C. Sperandio, J. Bardon, A. Laachachi, H. Aubriet, D. Ruch. *Influence of plasma surface treatment on bond strength behaviour of an adhesively bonded aluminium-epoxy system*. International Journal of Adhesion and Adhesives 30 (2010) 720-728.

²⁹ T. Nakamura, C. Buttapeng, S. Furuya, N. Harada. *Surface cleaning of metal wire by atmospheric pressure plasma*. Applied Surface Science 256 (2009) 1096-1100.

Capítulo 8

Caracterización de los sustratos silanizados

8.1 INTRODUCCIÓN

En investigaciones previas sobre el uso de recubrimientos silano, es habitual la limpieza del sustrato por desengrasado ultrasónico o tratamiento químico. Sin embargo, son escasos los estudios sobre el efecto del pretratamiento con plasma atmosférico de la superficie metálica en la formación de las capas de silano¹, a pesar de que, como se ha visto en el capítulo anterior, favorece la mojabilidad de los sustratos y, por tanto, la distribución del recubrimiento, además de ser una técnica ecológica y de fácil aplicación industrial.

Subasri et al.¹ estudian el efecto de este pretratamiento en la formación de capas de silano sobre el aluminio observando un aumento en la protección frente a corrosión. En acero también se ha analizado la efectividad del tratamiento con antorcha de plasma atmosférico como pretratamiento del sustrato antes de ser silanizado, mejorando la adhesión así como la resistencia del recubrimiento a corrosión electroquímica².

Los problemas de distribución del silano sobre la superficie asociados con su acumulación en ciertas regiones, también se pueden solucionar introduciendo un paso de aclarado en el proceso de silanización. La muestra decapada se silaniza, ya sea por inmersión o rociado, y se sumerge en agua desionizada durante un tiempo determinado. Se favorece así que continúe el proceso de hidrólisis durante este tiempo, formándose enlaces Si-O-Al que podrán reaccionar con la superficie metálica o polimerizar en el proceso de curado.

En este capítulo se caracterizan las capas de silano formadas a partir de estos dos procesos de silanización: tras el tratamiento de plasma de la superficie metálica y aquellos en los que el sustrato silanizado se aclara antes de ser sometido al proceso de curado.

Tras la silanización se modifica la mojabilidad y la energía superficial del metal, así como su polaridad. Como se vio en el capítulo 5, estos hechos son fundamentales en su interacción con el recubrimiento polimérico. Las variaciones estarán influenciadas por los enlaces que se formen en la capa de silano, de unión con el sustrato y de entrecruzamiento, por lo que su estudio es de gran importancia.

Por otro lado, los recubrimientos silano son recubrimientos barrera orgánicos que limitan la difusión de oxígeno y agua en el sustrato, así como el transporte de electrones a la superficie del metal, protegiéndolo frente a corrosión.

Para su estudio es habitual encontrar ensayos de corrosión por impedancia o curvas de polarización. Sin embargo, se han introducido recientemente en el campo de la ciencia de corrosión varias técnicas que mejoran la resolución espacial, con la ventaja de que proporcionan información microscópica del proceso que tiene lugar localmente en superficies electroquímicamente activas³ y permite detectar variaciones de potencial extremadamente pequeñas que se producen sobre la superficie de materiales sumergidos en un electrolito⁴. Este es el caso de SVET, que registra las corrientes anódicas y catódicas en disolución³.

La principal ventaja del uso de SVET *in situ* sobre las técnicas electroquímicas convencionales es que permite estudiar la cantidad de fenómenos locales de corrosión sin necesidad de polarizar o perturbar la muestra que se está corroyendo⁵. Esta técnica ha sido efectiva en la monitorización del progreso de diversas situaciones de corrosión, como la corrosión de aluminio desnudo, el efecto de recubrimientos orgánicos, la influencia de inhibidores o la corrosión galvánica de cobre soldado³.

8.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se caracterizan las capas de silano formadas en las condiciones que, en el capítulo 6, dieron como resultado un recubrimiento uniforme del sustrato y, por tanto, no darán lugar a defectos en los sistemas pintados. La silanización del sustrato en un paso, empleando la disolución del silano MPS, se lleva a cabo en las siguientes condiciones:

1. 10 min de inmersión en la disolución de silano seguido de 2 min de aclarado por inmersión en agua desionizada.
2. Rociado con la disolución de silano seguido de 2 min de aclarado por inmersión en agua desionizada.
3. Tratamiento con plasma atmosférico de la superficie de aluminio, a una velocidad de 10 m/min y altura de 6 mm, seguido de 10 min de inmersión en la disolución de silano.

4. Tratamiento con plasma atmosférico de la superficie de aluminio, a una velocidad de 10 m/min y altura de 6 mm, seguido del rociado con la disolución de silano.
5. Tratamiento con plasma atmosférico de la superficie de aluminio, a una velocidad de 1 m/min y altura de 2 mm, seguido de 10 min de inmersión en la disolución de silano.
6. Tratamiento con plasma atmosférico de la superficie de aluminio, a una velocidad de 1 m/min y altura de 2 mm, seguido del rociado con la disolución de silano.

La silanización en dos pasos, empleando la disolución de BTSE seguida de la disolución de MPS, se lleva a cabo en las siguientes condiciones:

1. 10 min de inmersión en la disolución de BTSE seguido de 10 min de inmersión en la disolución de MPS y 2 min de aclarado por inmersión en agua desionizada
2. Rociado con la disolución de BTSE seguido rociado con la disolución de MPS y 2 min de aclarado en agua desionizada.
3. Tratamiento por plasma atmosférico de la superficie de aluminio, a una velocidad de 10 m/min y altura de 6 mm, seguido de 10 min de inmersión en la disolución de BTSE y 10 min de inmersión en la disolución de MPS.
4. Tratamiento por plasma atmosférico de la superficie de aluminio, a una velocidad de 10 m/min y altura de 6 mm, seguido del rociado con la disolución de BTSE y rociado con la disolución de MPS.
5. Tratamiento por plasma atmosférico de la superficie de aluminio, a una velocidad de 1 m/min y altura de 2 mm, seguido de 10 min de inmersión en la disolución de BTSE y 10 min de inmersión en la disolución de MPS.
6. Tratamiento por plasma atmosférico de la superficie de aluminio, a una velocidad de 1 m/min y altura de 2 mm, seguido del rociado con la disolución de BTSE y rociado con la disolución de MPS.

Una vez silanizados los sustratos se estudia la unión del silano con el aluminio y la condensación de las capas mediante RAIR. Esta técnica ya se empleó en el capítulo 5

proporcionando valiosa información sobre la formación de las capas de silano por el método de inmersión.

Se analizan también las variaciones en la energía superficial tras la silanización comparándolas con el sustrato desnudo. Se emplean los siguientes líquidos para las medidas de ángulo de contacto: agua, glicerol, 1,5-pentanodiol y diiodometano.

El estudio de las muestras silanizadas en medios corrosivos proporciona información sobre el comportamiento en servicio de las muestras y ayuda a entender la evolución del recubrimiento silano en medios agresivos. Para ello las muestras silanizadas se estudian mediante la técnica de corrosión localizada SVET, donde las muestras se mantendrán en inmersión durante 24 h en disolución 0,1 M NaCl y se realizarán medidas periódicas. Esta técnica permite trazar mapas de la distribución de corriente directamente sobre la superficie del aluminio. Es particularmente útil para localizar zonas de actividad electroquímica y evaluar el efecto de la silanización.

8.3 RESULTADOS

8.3.1 Espectroscopía infrarroja

Las capas de silano depositadas en las condiciones enumeradas en el apartado 8.2 para la silanización en un paso se analizan por espectroscopia infrarroja. Los espectros obtenidos se presentan en la figura 8.1. Las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Al, Si-O-Si y Si-OH, son las más relevantes en el estudio de la formación de las capas de silano, por ello se presentan los espectros en la región comprendida entre 1800 y 500 cm^{-1} que engloba estos picos característicos.

Las muestras aclaradas tras la silanización presentan espectros de infrarrojo menos intensos que el resto de condiciones, definiéndose con menor claridad las bandas características del silano.

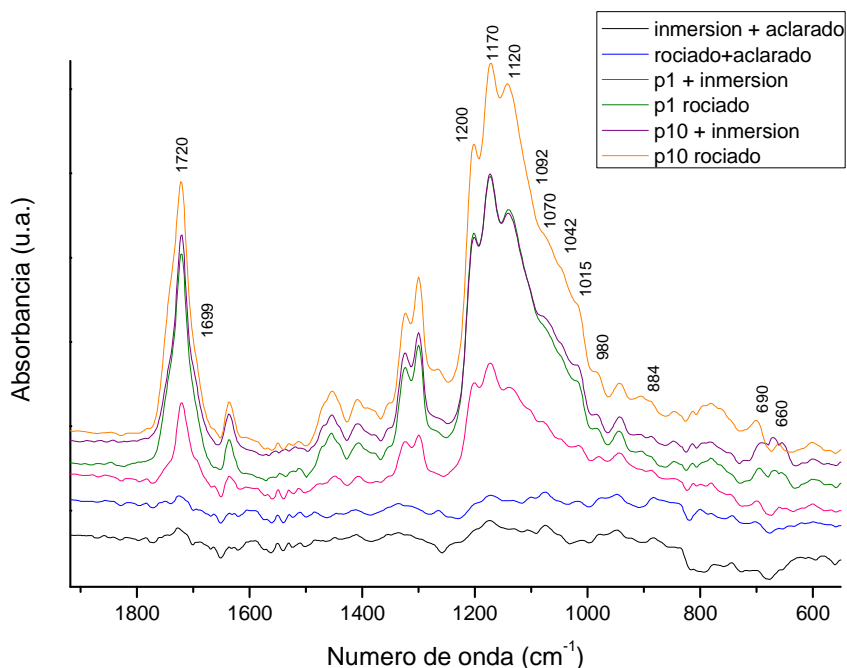


Figura 8.1. Espectros de RAIR para las muestras silanizadas en un paso.

Figure 8.1. RAIR spectra of the one-step silanized samples.

En primer lugar es destacable la desaparición, para todas las condiciones analizadas, de la banda a 910 cm^{-1} correspondiente a los enlaces Si-OH que se formaron como resultado de un correcto proceso de hidrólisis. Durante la silanización dan lugar a la formación de enlaces Si-O-Al, de unión del silano con el sustrato, observándose las bandas correspondientes a 884, 690 y 660 cm^{-1} , y enlaces Si-O-Si, de condensación del silano.

La región comprendida entre 1250 y 950 cm^{-1} es característica de las vibraciones elásticas asimétricas de los enlaces Si-O-Si⁶, por lo que se emplea para el seguimiento de la extensión de la polimerización inorgánica en las películas de silano.

Como ya se vio en el capítulo 5, en el que se estudiaron las capas de silano depositadas por inmersión del sustrato de aluminio en la disolución de silano, se pueden identificar dos regiones. Una comprendida entre 1250 y 1150 cm^{-1} con dos picos, uno a 1200 cm^{-1} que se atribuye a los enlaces Si-CH₂ y otro a 1170 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de flexión de los grupos CH₃⁷. Y otra región, entre 1150 y 950 cm^{-1} , que presenta una banda ancha poco definida en la que se distingue un pico a 1120 cm^{-1} con un hombro a 1092 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si^{7,8}. El hombro débil a 1072 cm^{-1} se atribuye a los enlaces Si-O⁹, mientras que la pequeña banda a 1042 cm^{-1} corresponde a los enlaces Si-CH₂⁷. A 1015 y 980 cm^{-1} se encuentran las bandas que ya se

habían relacionado con los enlaces Si-O-Si¹⁰ tanto en el espectro del silano puro como en los de las disoluciones hidrolizadas.

La región comprendida entre 1800 y 1600 cm⁻¹, donde se detectan los modos de vibración de los grupos C=C, a aproximadamente 1630 cm⁻¹, y de los grupos C=O, a aproximadamente 1720 cm⁻¹, proporciona información directa sobre el proceso de polimerización orgánica en las diferentes películas formadas^{7,11}.

En la región correspondiente a los grupos carbonilo se observa el pico a 1720 cm⁻¹, correspondiente a los grupos carbonilo del MPS no hidrogenados, y un hombro a 1699 cm⁻¹, correspondiente a los grupos carbonilo hidrogenados^{6,11} cuya presencia implica la condensación de las capas de silano por hidrogenación del grupo carbonilo.

Las muestras silanizadas en dos pasos también se analizan por espectroscopía infrarroja, obteniéndose los espectros que se presentan en la figura 8.2 para las condiciones de silanización enumeradas en el apartado 8.2.

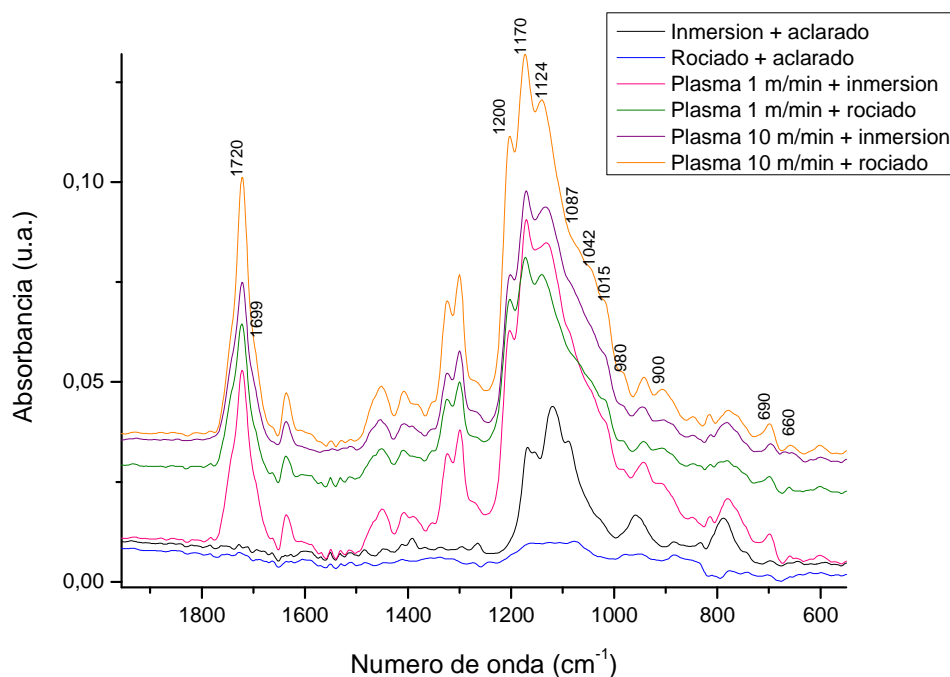


Figura 8.2. Espectros de RAIR obtenidos para las muestras silanizadas en dos pasos.

Figure 8.2. RAIR spectra of the two-steps silanized samples.

De nuevo, los espectros obtenidos para las muestras aclaradas tras la silanización tienen una intensidad y definición menor que el resto de condiciones. Además, en este caso, los

espectros se complican ya que se trata de la superposición de dos capas de silanos distintos, el BTSE y el MPS.

Se centra el análisis de los espectros en los cambios producidos en las vibraciones de los enlaces silanol y la formación de enlaces de condensación o de unión con el sustrato.

De nuevo se asigna la región comprendida entre 1150 y 950 cm^{-1} a las vibraciones elásticas asimétricas de los enlaces siloxano, que se emplea para seguir la evolución de la polimerización inorgánica de las películas de silano. Se trata de una banda ancha con máximo a 1124 cm^{-1} y un hombro a 1087 cm^{-1} que es característica de las vibraciones de estos enlaces siloxano¹². El hombro a 1042 cm^{-1} corresponde a los enlaces Si-CH₂⁷. A 1015 y 980 cm^{-1} se encuentran las bandas que ya se habían relacionado anteriormente con los enlaces Si-O-Si¹⁰.

Se observan los modos de vibración de los grupos alquenos (C=C), a aproximadamente 1630 cm^{-1} y de los grupos carbonilo (C=O), a aproximadamente 1720 cm^{-1} , característicos del MPS. El hombro a 1699 cm^{-1} corresponde a los grupos carbonilo hidrogenados^{6,11}, cuya presencia implica la condensación de las capas de silano por hidrogenación del grupo carbonilo, resultado de la polimerización orgánica como ya se ha comentado^{7,11}.

En el silano hidrolizado se observó una banda a 910 cm^{-1} que se asignó a los enlaces Si-OH. Como se puede observar en la figura 8.2, esta banda desaparece dando lugar a la formación de otra con máximo a 900 cm^{-1} , que se asigna a los enlaces Si-O-Al, como se hizo en esta región para las muestras silanizadas en un paso.

Las bandas a 690 y 660 cm^{-1} corresponden a los enlaces Si-O-Al que se forman como resultado de la unión del silano con el sustrato. Estas bandas se definen y aumentan al pretratar el sustrato de aluminio con plasma y eliminar el paso de aclarado tras la silanización.

8.3.2 Energía superficial

Tras la silanización en un paso se observa, en todos los casos, un aumento del valor del ángulo de contacto con agua respecto al que se obtenía para la muestra decapada (figura 8.3). Este aumento es mayor para aquellas condiciones en las que se introduce un paso de

aclarado en agua desionizada tras la silanización, incrementándose en 20° o 27° para inmersión o rociado respectivamente, mientras que para las muestras pretratadas con plasma el aumento es de entre 7° y 12°.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que el sustrato silanizado tras ser decapado tiene unas propiedades distintas a los que han sido pretratados con plasma. En la figura 8.3 se incluyen los valores de ángulo de contacto para el aluminio decapado y pretratado con plasma a velocidad de 10 m/min y altura de 6 mm y velocidad de 1 m/min y altura de 2 mm. Se observa que los valores de ángulo de contacto para estas dos últimas superficies son muy inferiores al de la decapada, como ya se había discutido en el capítulo anterior (capítulo 7). Por tanto, su variación tras la silanización es mucho más significativa en las muestras silanizadas tras el pretratamiento con plasma. Se producen incrementos de aproximadamente 60° para las muestras tratadas a velocidad de 10 m/min y de 70° para la velocidad más lenta.

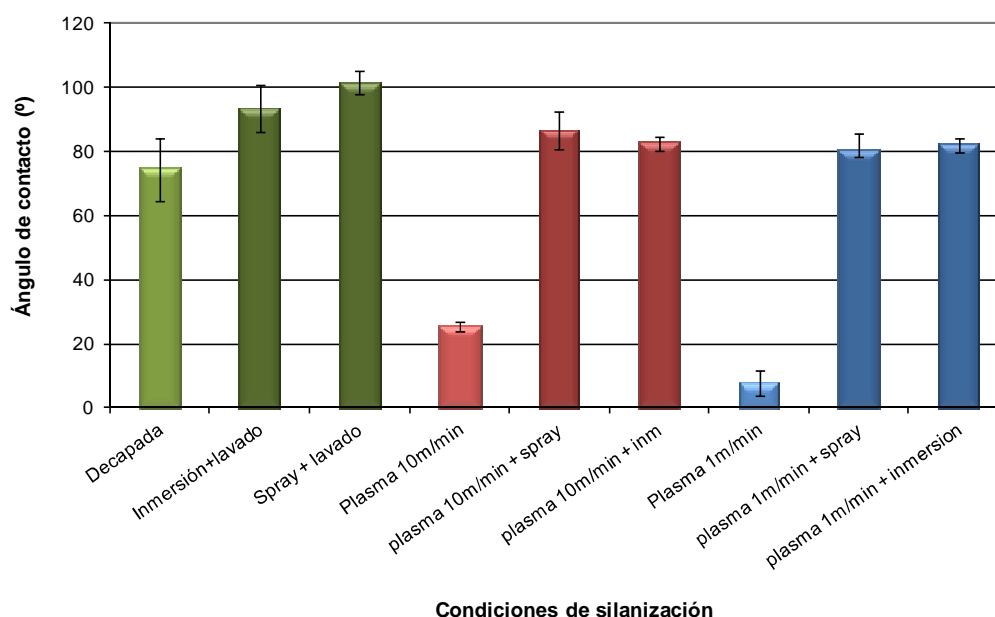


Figura 8.3. Ángulo de contacto con agua para las muestras silanizadas en un paso.

Figure 8.3. Contact angle of water on the one-step silanized samples.

A partir de los valores de ángulo de contacto se calcula la energía superficial de los sustratos silanizados empleando el método de OWRK (figura 8.4). La variación del valor total de energía superficial respecto a la muestra decapada no es muy significativa, con una ligera tendencia a disminuir. Sin embargo, sí se observan cambios en las componentes polar y dispersiva.

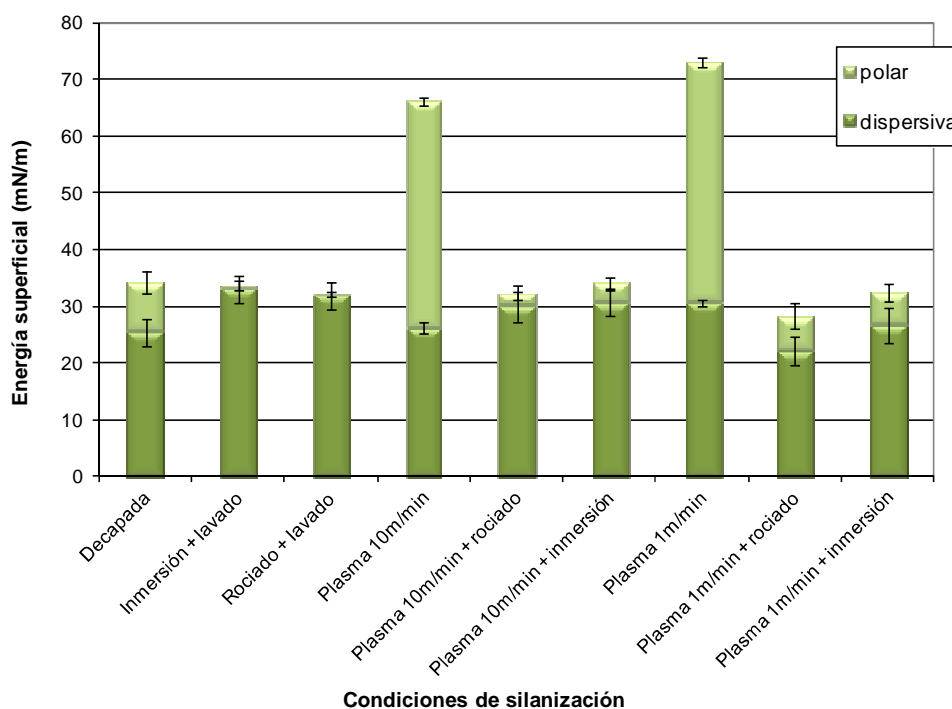


Figura 8.4. Energía superficial de las muestras silanizadas en un paso.

Figure 8.4. Surface energy on the one-step silanized samples.

La componente polar disminuye en todos los casos, siendo más notable esta disminución en el caso de las muestras aclaradas tras la silanización. En estas, la componente polar toma valores muy bajos, cercanos a cero. Para las muestras pretratadas con plasma a velocidad de 10 m/min también se observa una disminución significativa en su componente polar, mientras que para aquellas pretratadas con plasma a velocidad de 1 m/min la variación es menor.

En cuanto a la componente dispersiva, se produce un aumento respecto a la muestra decapada para aquellas aclaradas tras la silanización y para las pretratadas con plasma a velocidad de 10 m/min, aunque este aumento es más notable en el primer caso. Sin embargo, al pretratar las muestras con plasma a 1 m/min el valor de la componente dispersiva disminuye al silanizar por rociado mientras que para inmersión se mantiene aproximadamente constante.

Se debe tener en cuenta de nuevo, que las superficies pretratadas con plasma presentaban unos valores de energía superficial muy diferentes al de la muestra decapada. De modo que la variación es mucho más significativa en las muestras silanizadas tras el tratamiento de plasma que en aquellos casos en los que se ha introducido un paso de aclarado. En las muestras pretratadas con plasma a 10 m/min, la componente dispersiva aumenta

ligeramente, mientras que la polar ha disminuido bruscamente. Al emplear plasma a 1 m/min, la componente dispersiva disminuye al igual que la componente polar, aunque esta última lo hace de una manera más notable.

El método de silanización en dos pasos consiste en la silanización con una disolución de BTSE seguida de la silanización con una disolución de MPS. Por ello, en este apartado se examinará la variación en la energía superficial de los sustratos al silanizar sólo con BTSE y al añadir el MPS.

La silanización con BTSE produce un aumento en el ángulo de contacto con agua, respecto a los valores obtenidos para la muestra decapada, sólo cuando tras la silanización, ya sea por inmersión o rociado, se añade un paso de aclarado (figura 8.5). En las muestras que han sido tratadas con plasma se observa un comportamiento distinto, presentando valores similares a los de la muestra decapada y observándose una ligera disminución para aquellas silanizadas por rociado tras el tratamiento de plasma a 10 m/min.

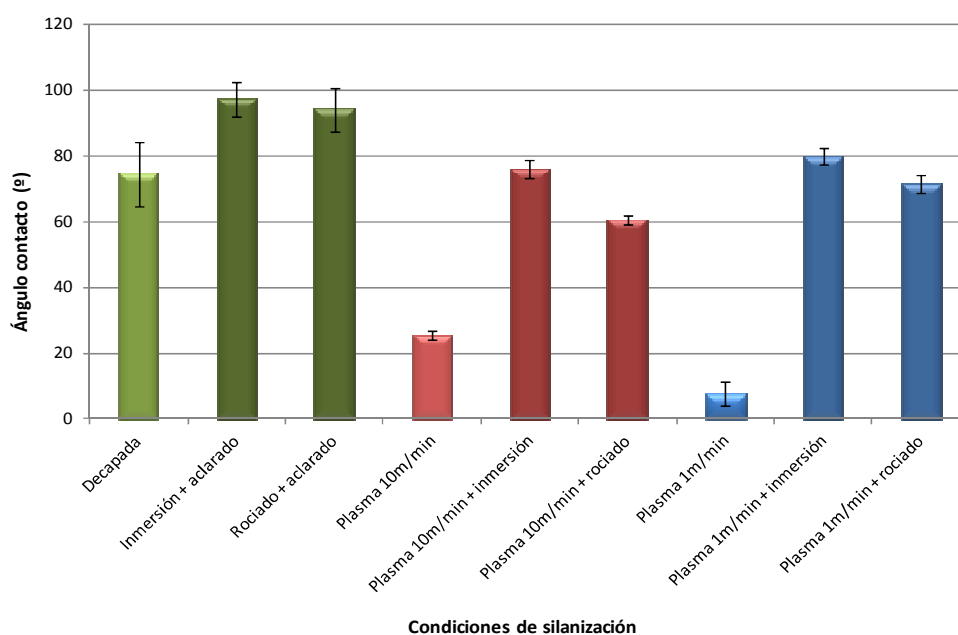


Figura 8.5. Ángulo de contacto con agua para las muestras silanizadas con BTSE.

Figure 8.5. Contact angle of water on the BTSE silanized samples.

Tal y como se comentó en el caso de las muestras silanizadas en un paso, el ángulo de contacto con agua de los sustratos pretratados con plasma es muy inferior al de la muestra decapada. Por tanto, el incremento que se produce tras la silanización en el primer caso es mucho más significativo que en el segundo.

Se observan incrementos de aproximadamente 20° tras la silanización por inmersión y rociado seguida de aclarado respecto a la superficie decapada. Para las muestras que han sido tratadas con plasma el aumento es de un 1° y 5° para la silanización por inmersión y la disminución es de 14° y 3° para la silanización por rociado tras el pretratamiento de plasma a 10 m/min y 1 m/min respectivamente. Sin embargo, respecto a las superficies ya pretratadas con plasma el aumento es del 50° y 70° en el caso de silanizar por inmersión y del 35° y 73° si se silaniza por rociado tras el pretratamiento con plasma a 10 m/min y 1 m/min respectivamente.

Al añadir la disolución de MPS, y por tanto completar la silanización en dos pasos, se observa un aumento en el ángulo de contacto con agua para las muestras pretratadas con plasma obteniéndose valores superiores a los de la muestra decapada en todos los casos (figura 8.6).

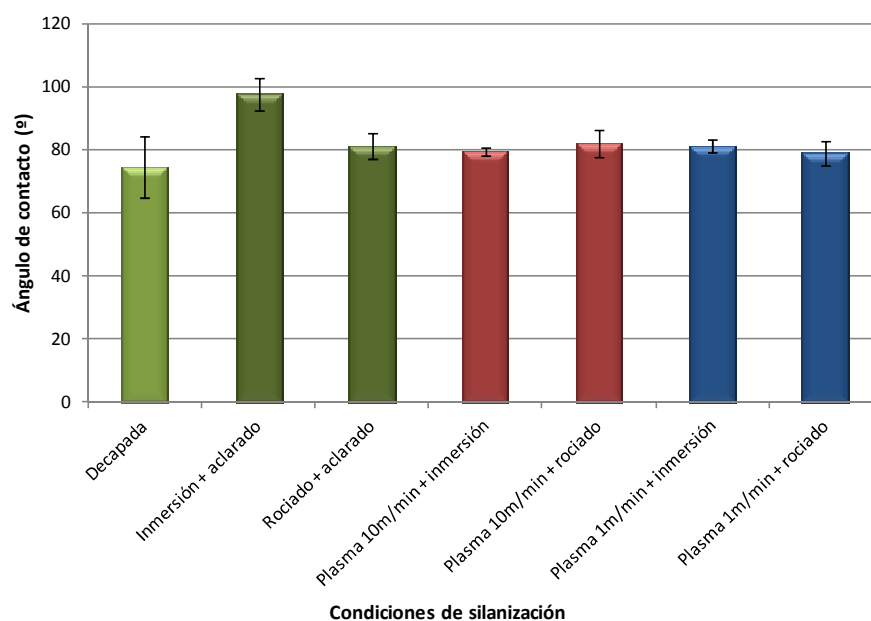


Figura 8.6. Ángulo de contacto con agua para las muestras silanizadas en dos pasos.

Figure 8.6. Contact angle of water on the two-steps silanized samples.

En cuanto al valor total de la energía superficial, se observa una clara disminución en las muestras silanizadas con BTSE y aclaradas respecto a la muestra decapada (figura 8.7). Al pretratar con plasma se distingue el efecto de la silanización por inmersión o rociado. Así, las muestras silanizadas por inmersión en ambas condiciones de tratamiento de plasma presentan una disminución del valor total de la energía superficial, que es mayor al emplear una velocidad de 1 m/min. En el caso de la silanización por rociado, se

observa un aumento tras silanizar los sustratos pretratados con plasma a velocidad de 10 m/min y se mantiene aproximadamente constante para aquellas pretratadas a menor velocidad.

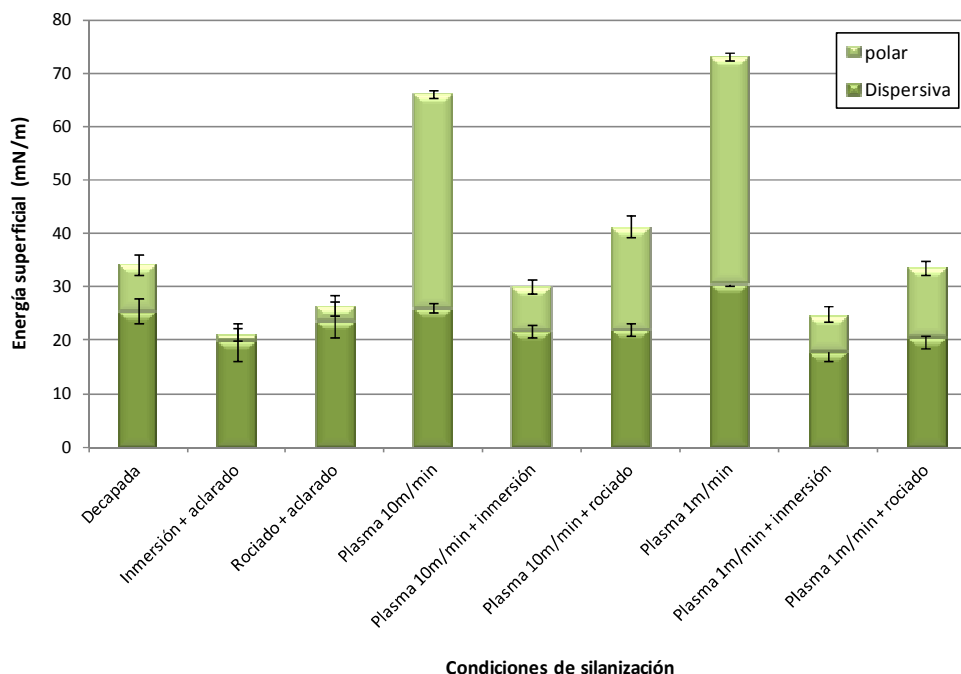


Figura 8.7. Energía superficial de las muestras silanizadas sólo con BTSE.

Figure 8.7. Surface energy of the BTSE silanized samples.

Si se compara, por otro lado, con los valores obtenidos para cada superficie antes de ser silanizadas se ve una disminución en todos los casos, incluyendo aquellos en los que se ha pretratado con plasma. Además, esta variación es más notable al silanizar tras el tratamiento de plasma que para las muestras silanizadas y aclaradas.

En cuanto a las componentes de la energía superficial, se observa una ligera disminución de la componente dispersiva en todos los casos. La componente polar disminuye notablemente para las muestras aclaradas tras la silanización respecto a la muestra decapada. Sin embargo, el efecto resulta más intenso cuando se silaniza tras el tratamiento de plasma. La reducción en la componente polar es mayor al silanizar por inmersión que por rociado para ambas condiciones de aplicación del plasma.

Al silanizar en dos pasos la energía superficial de las muestras silanizadas y aclaradas no se modifica prácticamente (figura 8.8). Las variaciones más interesantes se observan cuando se pretrata con plasma, concretamente para aquellas muestras que se silanizan por

rociado. Por tanto todas las condiciones de silanización en dos pasos disminuyen el valor de energía superficial respecto al del sustrato decapado.

Por otro lado también se observan variaciones en las componentes polar y dispersiva. La componente dispersiva aumenta ligeramente, mientras la componente polar disminuye.

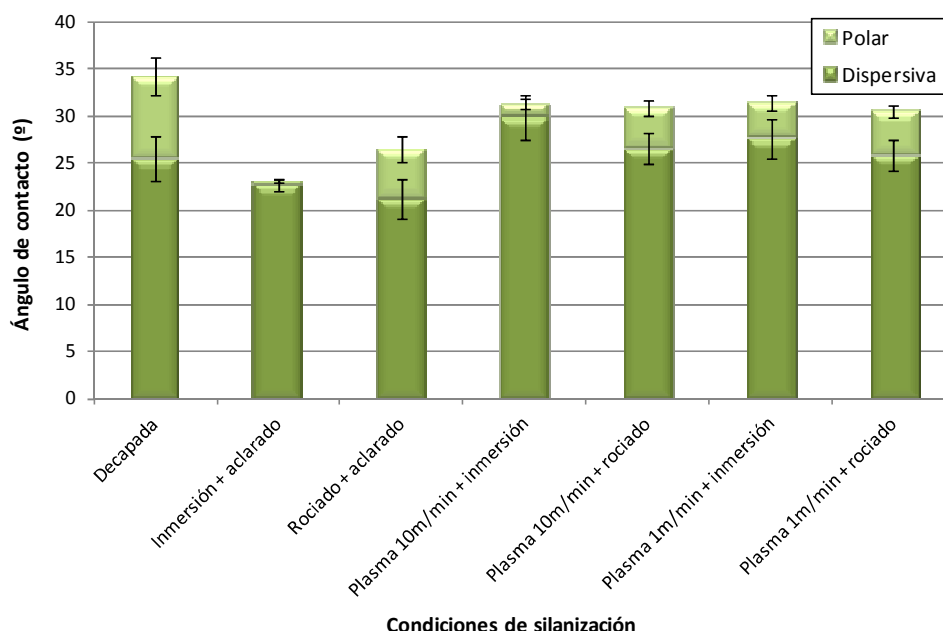


Figura 8.8. Energía superficial de las muestras silanizadas en dos pasos.

Figure 8.6. Surface energy γ of the two-steps silanized samples.

8.3.3 Elipsometría espectroscópica infrarroja

El espesor de las capas de silano se estudia por elipsometría espectroscópica infrarroja obteniéndose los valores que se presentan en las tablas 8.1 y 8.2 para las muestras silanizadas en un paso y en dos pasos respectivamente.

El espesor de la capa de silano es muy similar para todas las condiciones de silanización en un paso, encontrándose en torno a 9 nm. Sin embargo, al silanizar en dos pasos se observan diferencias entre las muestras que han sido aclaradas y los pretratamientos con plasma. En el primer caso, el espesor de la capa de silano es similar al de las muestras silanizadas en un paso. En cambio, en el segundo caso, el espesor de la capa de silano aumenta, llega a duplicarse. Se obtienen valores de espesor mayores para las muestras pretratadas con plasma a 10 m/min que a 1 m/min.

Tabla 8.1. Espesor de la capa de silano para las muestras silanizadas en un paso.

Table 8.1. Thickness of silane layer on the one-step silanized samples.

Tipo de muestra	Espesor (nm)
Inmersión y aclarado	$8,7 \pm 0,4$
Rociado y aclarado	$7,9 \pm 0,7$
Plasma 10 m/min 6 mm e inmersión	$9,8 \pm 3,3$
Plasma 10 m/min 6 mm y rociado	$10,1 \pm 0,4$
Plasma 1 m/min 2 mm e inmersión	$9,9 \pm 0,4$
Plasma 1 m/min 2 mm y rociado	$8,5 \pm 0,7$

Tabla 8.2. Espesor de la capa de silano para las muestras silanizadas en dos pasos.

Table 8.2. Thickness of silane layer on the two-steps silanized samples.

Tipo de muestra	Espesor (nm)
Rociado BTSE, rociado MPS y aclarado	$6,9 \pm 0,2$
Plasma 10 m/min 6 mm, rociado BTSE, rociado MPS	$24,6 \pm 0,3$
Plasma 1 m/min 2 mm, rociado BTSE, rociado MPS	$19,4 \pm 0,4$

8.3.4 SVET

Con la técnica SVET se detecta la corriente ascendente de cationes metálicos que se producen en los puntos anódicos debido a la oxidación del metal como corrientes positivas (color rojo en los mapas). La actividad catódica, normalmente debida a la reducción del oxígeno disuelto y la corriente ascendente de los iones -OH resultante da lugar a corrientes negativas que también son detectadas por SVET (color azul en los mapas)¹³.

La muestra desnuda, que no se ha sometido a ningún tratamiento de limpieza o decapado, presenta un comportamiento bastante estable durante el tiempo de inmersión estudiado (figura 8.9). Entre las 2 h y las 4 h de inmersión se observan puntos anódicos de mayor tamaño, siendo la intensidad máxima obtenida de $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Se trata de un sistema dinámico, en el que los puntos anódicos y catódicos se pasivan en intervalos de tiempo cortos. La corriente máxima encontrada para los puntos catódicos es de $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

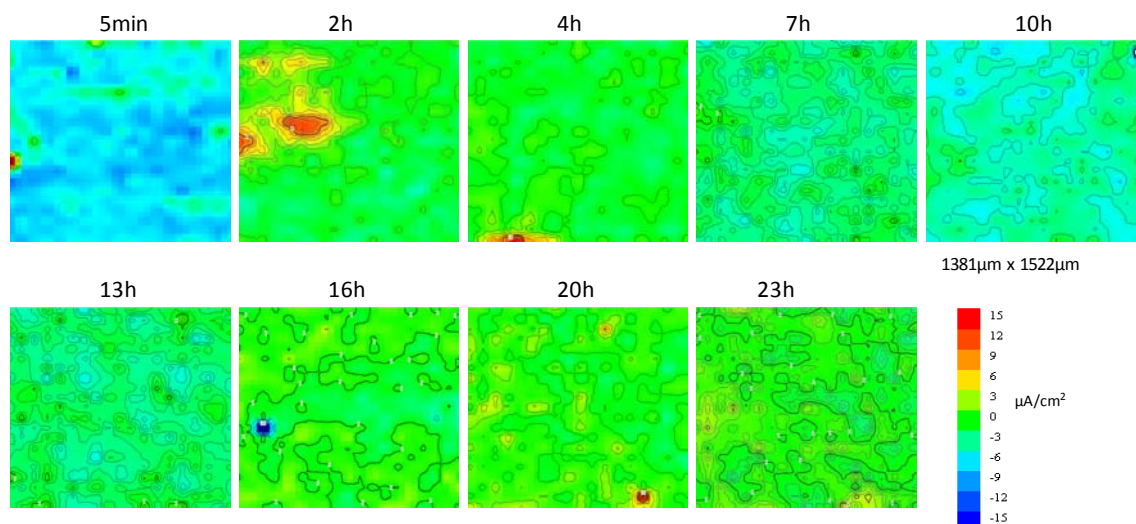


Figura 8.9. Mapas de SVET para la muestra desnuda.

Figure 8.9. SVET maps for bare aluminium.

Al decapar el aluminio, el comportamiento de la aleación de aluminio 6063 frente a corrosión cambia (figura 8.10). Así, la muestra decapada presenta puntos anódicos activos desde el momento inicial de exposición al electrolito. Se trata de un sistema muy dinámico caracterizado por la formación de picaduras metaestables.

Se registran corrientes anódicas máximas de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ al comienzo del ensayo con puntos anódicos de área entre $66000 \mu\text{m}^2$ y $115200 \mu\text{m}^2$. Sin embargo, a las dos horas de inmersión se observa una disminución de las corrientes anódicas, así como en la cantidad de puntos anódicos registrados en el barrido de la superficie. Para un tiempo de inmersión comprendido entre 2 h y 6 h la corriente anódica máxima registrada disminuye a unos $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Mientras que para tiempos superiores, se observa una disminución general aún mayor, con corrientes máximas de aproximadamente $18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, aunque dada la inestabilidad del sistema se registran corrientes anódicas de 40 o $78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en momentos puntuales.

Tras la silanización del sustrato de aluminio el sistema se estabiliza, siendo menos activo tanto para las muestras silanizadas en un paso, como en dos pasos.

En las figuras 8.11 y 8.12 se presenta una selección de las imágenes obtenidas mediante SVET para las muestras silanizadas en un paso, en las distintas condiciones seleccionadas, durante su inmersión en la disolución de NaCl. Hasta las 7 h de inmersión el comportamiento de las muestras es similar, observándose en todos los casos una mayor protección del sustrato. Sin embargo, siguen apareciendo puntos de actividad anódica

desde el principio del ensayo aunque de menor tamaño (en torno a $5000 \mu\text{m}^2$) e intensidad que en la muestra sin silanizar.

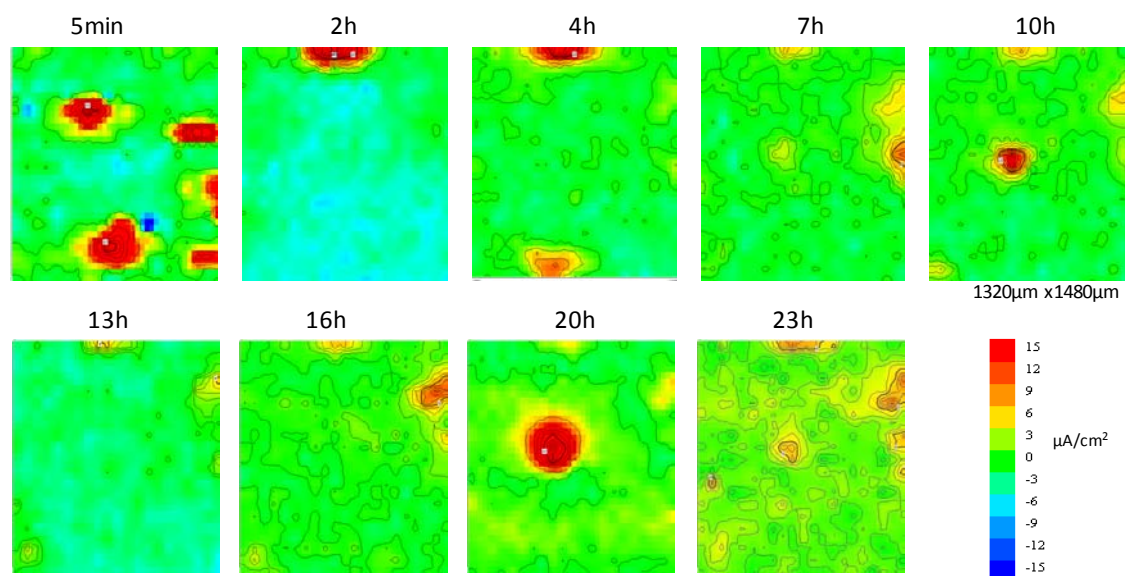


Figura 8.10. Mapas de SVET para la muestra decapada.

Figure 8.10. SVET maps for etched aluminium.

A partir de las 7 u 8 h de inmersión aumenta la actividad, registrándose puntos anódicos de mayor tamaño e intensidad. Se alcanzan corrientes máximas de entre 20 y $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en todos los casos. Se asemeja al comportamiento de la muestra decapada, para la que a este tiempo se observaba un descenso en la intensidad de corriente anódica máxima.

A las 13 h o 14 h de inmersión (figura 8.12) se observan amplios intervalos de estabilidad, como en el caso de la condición de inmersión seguida de aclarado, e incluso una estabilización total del sistema hasta el final del ensayo, como en el caso de las muestras silanizadas por rociado y aclarado o las pretratadas con plasma a 10 m/min y silanizadas por inmersión o rociado. En el caso de silanización por rociado y aclarado o por inmersión tras tratamiento de plasma a 1 m/min sigue observándose actividad anódica dinámica hasta el final del ensayo.

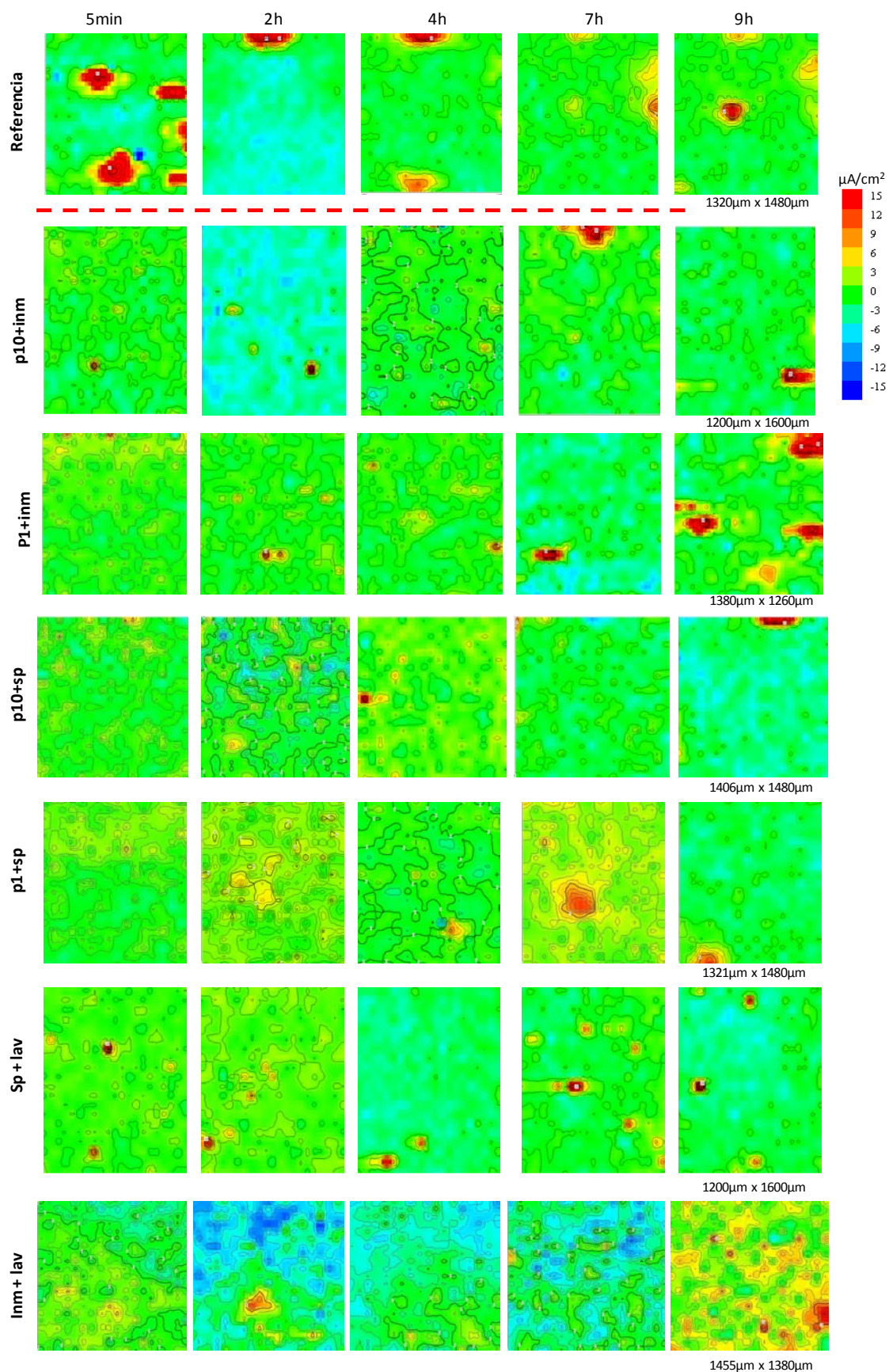


Figura 8.11. Mapas de SVET para las muestras silanizadas en un paso.

Figure 8.11. SVET maps for one-step silanized samples.

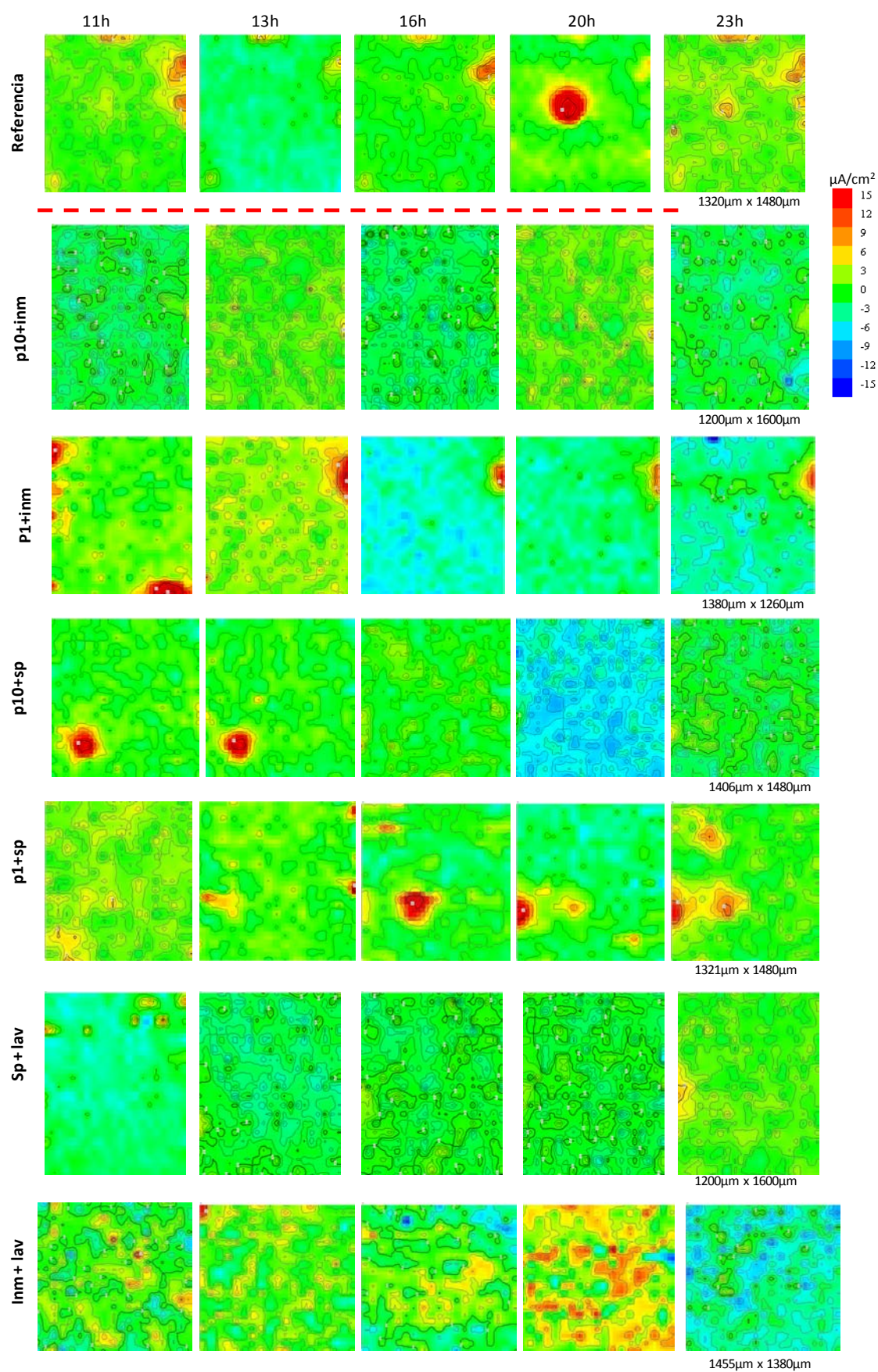


Figura 8.12. Mapas de SVET para las muestras silanizadas en un paso.

Figure 8.12. SVET maps for one-step silanized samples.

Al silanizar en dos pasos, se limita aún más la aparición de puntos anódicos, retrasándose el tiempo de inmersión al que comienza una actividad anódica comparable a la de la muestra decapada (figura 8.13).

Para las muestras pretratadas con plasma el sistema se mantiene muy estable, hasta las 18 h de inmersión en el caso de la muestra pretratada con plasma a 10 m/min y hasta 12 h para aquella pretratada con plasma a 1 m/min, presentando pequeñas picaduras metaestables que no son comparables, ni en tamaño ni en intensidad, a las que se producían en el sistema decapado. A partir de este momento, se observa un aumento en el tamaño de las picaduras, aunque se alternan con periodos de estabilidad. Para la muestra aclarada tras la silanización la inestabilidad del sistema aparece a las 8 h de inmersión, alternándose a partir de ese momento periodos de actividad con periodos de estabilidad total.

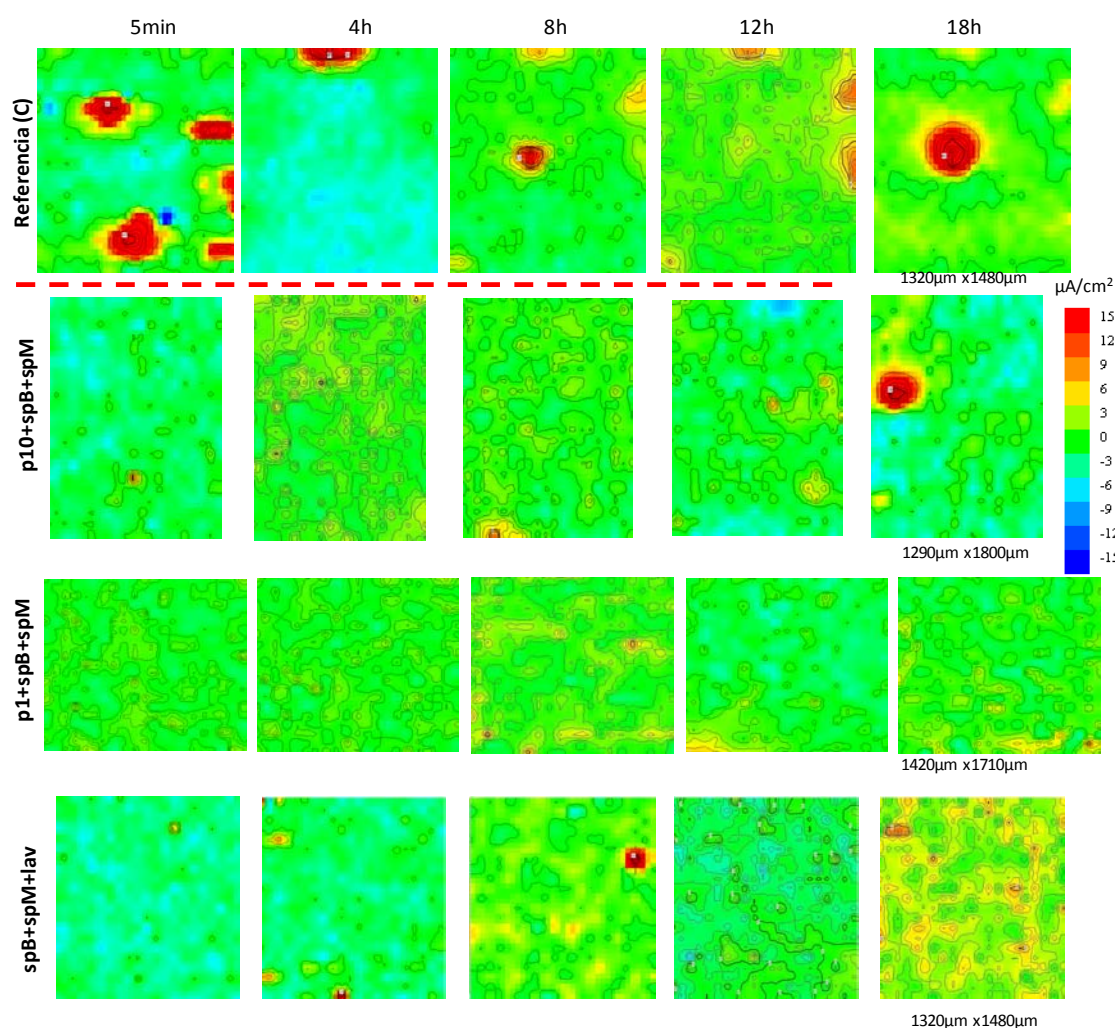


Figura 8.13. Mapas de SVET para las muestras silanizadas en dos pasos.

Figure 8.13. SVET maps for two-steps silanized samples.

8.4. DISCUSIÓN

8.4.1. Caracterización de la capas de silano

En los espectros de infrarrojo de las capas de silano depositadas sobre el aluminio por el procedimiento de un paso (figura 8.1) desaparece la banda a 910 cm^{-1} asociada a los grupos Si-OH, que reaccionan espontáneamente con el sustrato dando lugar a la formación de enlaces Si-O-Al y por tanto, al crecimiento de las bandas asociadas a su vibración que se asignan a números de onda de 884 , 690 y 660 cm^{-1} .

El análisis semicuantitativo de dichas bandas de absorción se muestra en la figura 8.14. Se calcula el área normalizándola respecto al pico a 1450 cm^{-1} . Como ya se ha explicado su intensidad no debe cambiar durante el proceso, ya que corresponde a las vibraciones de deformación de los enlaces C-H en las uniones CH_2 de la molécula de MPS (figura 3.2). Para las condiciones de silanización por inmersión en las que el sustrato ha sido pretratado con plasma, se encuentra una mayor formación de grupos Si-O-Al y, por tanto, la unión con el sustrato es mayor, destacando el efecto del plasma a 10 m/min en la efectividad del tratamiento. Les siguen aquellas muestras pretratadas con plasma que han sido silanizadas por rociado, encontrando valores muy similares tanto para el tratamiento con plasma a 1 m/min , como a 10 m/min . Sin embargo, el aclarado tras la silanización produce capas peor unidas al sustrato de aluminio y con espectros menos definidos, lo que implica una menor cantidad de silano adsorbido.

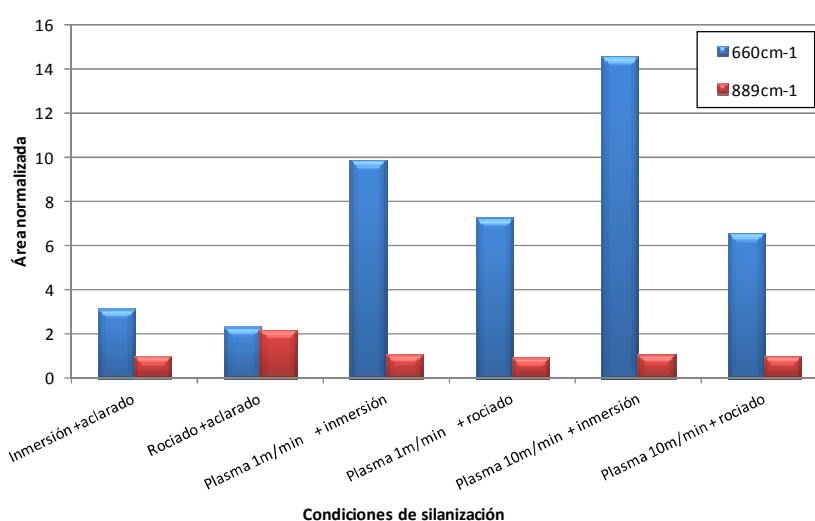


Figura 8.14. Resultado de la integración de los picos asociados a los enlaces Si-O-Al en los espectros de RAIR de las muestras silanizadas en un paso.

Figure 8.14. Integration of peaks associated to Si-O-Al bonds in the RAIR spectra of the one-step silanized samples.

Por tanto, es notable la efectividad del tratamiento de plasma en la formación de las capas de silano. Sin embargo, parece que el tratamiento por inmersión resulta más efectivo que el de rociado, al aumentar el tiempo de contacto de la muestra con la disolución de silano aumenta la formación de enlaces Si-O-Al.

La condensación de las capas de silano depositadas sobre el aluminio será clave en su comportamiento barrera frente a corrosión. Pueden tener lugar fenómenos de polimerización orgánica e inorgánica. En el primer caso, los grupos carbonilo del MPS hidrolizado forman puentes de hidrógeno con los grupos silanol desplazándose sus señales a frecuencias más bajas⁶. Así, el pico a 1717 cm^{-1} , correspondiente al grupo carbonilo no hidrogenado, se convierte en una banda ancha al silanizar. Se forma un hombro a 1699 cm^{-1} correspondiente a los grupos carbonilo hidrogenados^{6,11}, cuya presencia implica la existencia de MPS en fase oligómera.

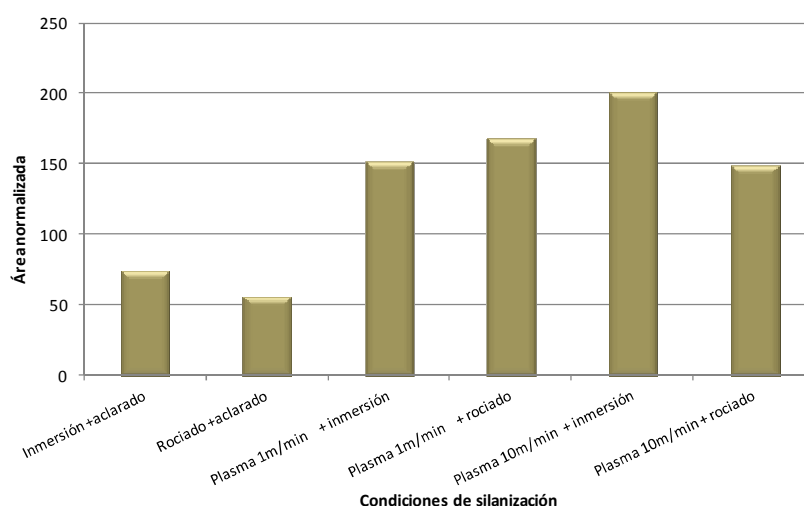


Figura 8.15. Resultado de la integración de los picos asociados a los enlaces Si-O-Si en los espectros de RAIR de las muestras silanizadas en un paso.

Figure 8.15. Integration of peaks associated to Si-O-Si bonds in RAIR spectra of the one-step silanized samples.

La condensación inorgánica de las capas de silano se evidencia en las bandas comprendidas entre 1150 y 950 cm^{-1} . Los grupos silanol no sólo se emplean en la formación de enlaces con el aluminio, también participan en la condensación de las capas de silano que proporcionará una mayor protección al sustrato aumentando el efecto barrera. Son también las muestras pretratadas con plasma las que presentan una mayor formación de enlaces siloxano como se muestra en la figura 8.15, confiriendo mejor protección. Se destaca de nuevo el efecto del pretratamiento de plasma a 10 m/min en la

silanización por inmersión.

Las muestras silanizadas en dos pasos (figura 8.2) presentan un comportamiento similar al de las muestras silanizadas en un paso. Los espectros se definen y aumentan en intensidad al eliminar el paso de aclarado del proceso de silanización e incluir el pretratamiento con antorcha de plasma atmosférico.

De modo que de nuevo son los tratamientos con plasma los que presentan una mejor unión del silano al aluminio. En la figura 8.16 se presenta el área normalizada de las bandas asociadas a los enlaces Si-O-Al. En este caso destaca el tratamiento con plasma a 1 m/min e inmersión seguido por el tratamiento de plasma a 10 m/min y silanización por inmersión. Las otras dos condiciones que incluyen pretratamiento con plasma presentan valores similares. Sin embargo, en las muestras aclaradas la adsorción de silano es muy inferior, siendo menos efectivo el tratamiento.

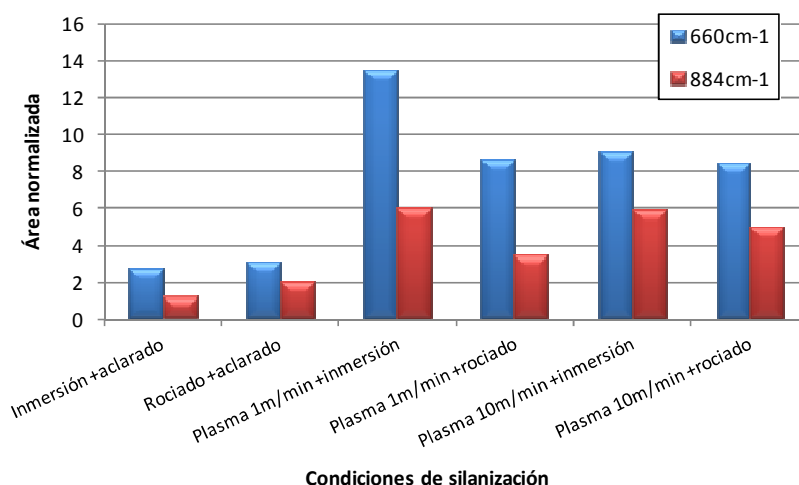


Figura 8.16. Resultado de la integración de los picos asociados a los enlaces Si-O-Al en los espectros de RAIR de las muestras silanizadas en dos pasos.

Figure 8.16. Integration of peaks associated to Si-O-Al bonds in RAIR spectra of the two-steps silanized samples.

Se observa también polimerización orgánica de la molécula de MPS con la formación de un hombro a 1699 cm^{-1} correspondiente a los grupos carbonilo hidrogenados¹¹, así como condensación inorgánica en la banda entre 1150 y 950 cm^{-1} debida a la formación de enlaces Si-O-Si, cuyas bandas de vibración se asocian a esta región.

En la figura 8.17 se muestra el área normalizada de las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Si. La formación de la red de siloxanos que es mayor para las muestras

pretratadas con plasma y silanizadas por inmersión. De nuevo, el pretratamiento con plasma favorece la formación de una capa de silano correctamente anclada al sustrato y el entrecruzamiento que mejorará el efecto barrera.

La unión entre silano y el sustrato pretratado con plasma atmosférico sugiere que la formación de fuertes enlaces covalentes en la superficie tiene influencia en la mejora del anclaje del silano.

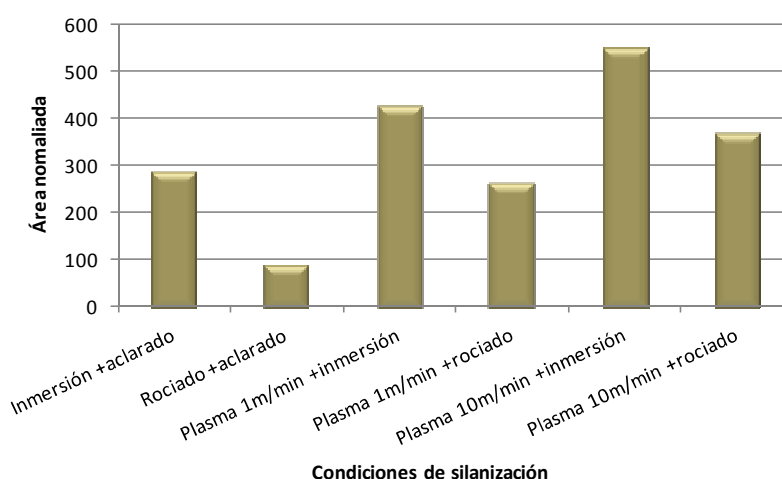


Figura 8.17. Resultado de la integración de los picos asociados a los enlaces Si-O-Si en los espectros de RAIR de las muestras silanizadas en dos pasos.

Figure 8.17. Integration of peaks associated to Si-O-Si bonds in RAIR spectra of the two-steps silanized samples.

Tras la silanización en un paso se observa un aumento del valor del ángulo de contacto con agua. Se mejora la hidrofobicidad del sustrato al silanizarlo, de modo que se confiere una cierta protección al sistema en medios húmedos.

El mayor aumento, respecto a la superficie de decapada, se produce tras la silanización por inmersión o rociado y aclarado. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la superficie antes de ser silanizada tras los tratamientos de plasma presentaba un ángulo de contacto muy inferior al de la decapada. De modo que, el aumento de la hidrofobicidad será mayor en las muestras pretratadas con plasma y por tanto, no tiene que deberse a una mejor deposición de la capa al introducir el paso de aclarado.

Esto se corrobora con los resultados obtenidos por espectroscopía de infrarrojo, en los que se observa una mayor formación de grupos siloxano en las muestras pretratadas con plasma, así como una mejor unión con el sustrato. Los grupos siloxano favorecen la

hidrofobicidad de la capa y disminuyen la absorción de agua, proporcionando una mayor protección al sustrato.

Se ha observado una clara influencia del tratamiento de plasma respecto a las muestras que habían sido silanizadas tras el decapado. Sin embargo, las muestras pretratadas con plasma dan como resultado superficies con una hidrofobicidad similar entre sí. De modo que, al realizar la silanización en el momento inmediatamente posterior al tratamiento de plasma, las condiciones en que este se aplica no parecen tener una influencia directa en la hidrofobicidad de las capas de silano. Es más clara, por otro lado, la influencia del método de deposición, inmersión o rociado.

Tal vez este factor pueda ser más influyente si se alarga el tiempo de silanización desde el tratamiento de plasma. Como se analizó en el capítulo 7, la estabilidad del tratamiento de varía con las condiciones de aplicación, velocidad de la antorcha y distancia antorcha-superficie.

Al calcular la energía superficial se observan variaciones muy poco significativas en los valores totales respecto a la muestra decapada. Sin embargo, sí se aprecian cambios en las componentes polar y dispersiva. La componente dispersiva aumenta mientras que la polar disminuye, exceptuando los casos en los que las muestras han sido pretratadas con plasma a 1 m/min, en las que la componente polar disminuye ligeramente y también lo hace la dispersiva. La disminución de la componente polar se debe a la formación de grupos Al-O-Si a partir de los grupos polares de la superficie del aluminio Al-OH y al entrecruzamiento de la capa, además de favorecer el aumento de la componente dispersiva¹⁴.

La silanización con BTSE produce un aumento en el ángulo de contacto con agua, respecto a los valores obtenidos para la muestra decapada sólo cuando tras la silanización, ya sea por inmersión o rociado, se añade un paso de aclarado. En las muestras que habían sido tratadas con plasma no se observa prácticamente variación para aquellas que se silanizan por inmersión y una ligera disminución para aquellas en las que se empleó el método de rociado.

Sin embargo, al añadir el segundo paso, la silanización con MPS, todas las superficies silanizadas se vuelven más hidrófobas, obteniéndose valores de ángulo de contacto superiores a los de la muestras sin silanizar en todos los casos. El BTSE forma una capa

con una buena unión al sustrato y, dado que es un silano dipodal, con un buen entrecruzamiento. La adición de MPS homogeniza la superficie y aumenta su espesor, así se aumenta la hidrofobicidad del recubrimiento silano.

Aunque la hidrofobicidad de la superficie es un factor influyente en el aumento de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos silano en sustratos metálicos, se debe tener en cuenta que la adhesión del recubrimiento al sustrato es primordial, lo que se ha visto que mejora significativamente con el tratamiento de plasma¹.

En cuanto al valor total de la energía superficial también se observan cambios significativos al añadir un segundo paso en el proceso. Como se muestra en la figura 8.8, se produce una disminución en el valor de la energía superficial total. Además, la componente polar disminuye y aumenta ligeramente la componente dispersiva, lo que se relaciona con la formación de enlaces Si-O-Al y Si-O-Si y la desaparición de los enlaces Al-OH de la superficie metálica. Las superficies son ahora más hidrófobas y la tendencia a ser mojadas es menor que en los sustratos sin tratamiento y por tanto serán más resistentes a los procesos de corrosión. De modo que el silano, además de mejorar la adhesión de la pintura, tendrá un efecto barrera que aislará en cierta medida al sustrato metálico del ataque de agentes corrosivos externos.

Si se comparan los valores de ángulo de contacto con agua para la silanización en un paso y en dos pasos se observa que proporcionan superficies con hidrofobicidad similar. En el caso de las muestras pretratadas con plasma, el aumento es en todos los casos de aproximadamente el 10%. En cuanto a la energía superficial, se obtienen valores inferiores de forma general para la silanización en dos pasos, así como menor polaridad. Como se comentó en el capítulo 5, la adición de MPS produce una capa de silano de mayor espesor, que es más resistente al mojado. Además como se concluye de los espectros de RAIR, las muestras silanizadas en dos pasos presentan, en todos los casos, una mayor formación de enlaces silano-alumino (figura 8.14 y 8.16), así como una red de siloxanos más condensada (figura 8.15 y 8.17), lo que confiere al sustrato menor energía superficial así como menor polaridad.

8.4.2. Comportamiento de los recubrimientos frente a procesos de corrosión

Al exponer el aluminio de aleación 6063 a la atmósfera, la capa de óxido que se forma de modo natural le protege de forma eficiente. Esto se observa en las imágenes de SVET obtenidas para la muestra de aluminio desnuda en inmersión en una disolución acuosa 0,1 M de NaCl durante 24 h (figura 8.9). Presenta escasa actividad durante el ensayo, observándose puntos anódicos puntuales con una intensidad máxima de $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que la superficie sobre la que se deposita el silano ha sido sometida a procesos de limpieza y activación para favorecer su unión con el silano. De modo que se ha eliminado la capa de óxido natural protectora y por tanto, su comportamiento frente a corrosión varía.

La muestra decapada presenta puntos anódicos activos desde el momento inicial de exposición a la disolución (figura 8.10). Se trata de un sistema muy dinámico caracterizado por la formación de picaduras metaestables, que se forman y repasan espontáneamente. Se registran corrientes muy intensas y los puntos anódicos son ahora de mayor tamaño. Sin embargo, con el tiempo de inmersión la actividad tiende a estabilizarse, observándose una disminución en las corrientes y en la cantidad de puntos anódicos registrados en el barrido de la superficie. Este descenso en la actividad anódica tras 6 h de inmersión puede deberse a que los productos de corrosión se depositan sobre la superficie actuando como una barrera protectora, así como a la formación, de nuevo, de la capa de óxido natural que se crea sobre el aluminio cuando es expuesto a la atmósfera.

Tras la silanización del sustrato de aluminio se observa una estabilización del sistema. Los procesos de corrosión están más controlados y el sistema es menos activo, tanto para las muestras silanizadas en un paso, como en dos pasos. Las medidas de SVET para las muestras silanizadas evidencian una densidad de corriente baja y homogénea, mientras que al aumentar el tiempo de inmersión permanecen bajas pero con áreas heterogéneas.

En el caso de los sustratos silanizados en un paso siguen observándose puntos de actividad anódica desde el principio del ensayo, aunque más pequeños y menos intensos que en la muestra de referencia (figura 8.11). Sin embargo, al silanizar en dos pasos se limita aún más la aparición de puntos anódicos, retrasándose el tiempo de inmersión al que comienza una actividad anódica comparable a la de la muestra decapada (figura 8.13). Estas diferencias en el comportamiento frente a corrosión se deben al espesor de las

capas de silano formadas y a un mejor entrecruzamiento de la capa por el uso de un silano dipodal, BTSE, en la silanización en dos pasos.

El espesor de las capas protectoras de silano y su composición química dependen de la naturaleza del silano¹⁵. Los bisilanos forman capas más gruesas y homogéneas, mientras que los monosilanos forman capas más finas y heterogéneas. Los primeros tienen también una mayor capacidad para formar enlaces Al-O-Si en la intercara.

De los resultados de elipsometría se obtiene que el espesor de la capa de silano es muy similar para todas las condiciones de silanización en un paso (empleando un monosilano), encontrándose en torno a los 9 nm (tabla 8.1). Al silanizar en dos pasos, empleando en primer lugar un silano dipodal, el espesor de la capa de silano aumenta, llega a duplicarse (tabla 8.2).

Para una disolución de BTSE al 2% depositada por inmersión de las muestras en la disolución de silano, Franquet et al.¹⁶ obtienen un espesor de capa de 27 nm. Para esta misma concentración otros autores¹⁷ forman capas de 20 nm. Si tenemos en cuenta que la disolución de silano con la que se trabaja tiene una menor concentración, los resultados son comparables a los obtenidos por otros autores. En el tratamiento en dos pasos se obtienen resultados similares a los enunciados.

En las muestras silanizadas en un paso aumenta la actividad anódica a partir de las 7 h u 8 h de inmersión, asemejándose al comportamiento de la muestra decapada para la que a este tiempo se observaba un descenso en la intensidad de corriente anódica máxima. Por tanto, aumenta el tamaño de los puntos anódicos y se alcanzan corrientes máximas de entre 20 y 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. A las 7 h de inmersión el electrolito penetra con más facilidad en la capa de silano, disminuyen las propiedades barrera permitiendo que ataque con mayor facilidad al sustrato, por lo que se observa un aumento de la actividad anódica. A partir de las 14 h los propios productos de corrosión del aluminio pasivan su superficie, actuando como barrera y limitando de nuevo los procesos de corrosión, se observan periodos de estabilidad.

Para las muestras silanizadas en dos pasos y pretratadas con plasma el sistema se mantiene muy estable hasta las 12 h o 18 h de inmersión, momento en el que se observa un aumento en el tamaño de las picaduras, aunque se alternan con periodos de estabilidad.

Las muestras que son silanizadas y aclaradas presentan un comportamiento similar al de aquellas silanizadas en un paso. En un primer momento el efecto barrera es superior, pero tras 8 h de inmersión comienza a observarse inestabilidad en el sistema. En las muestras silanizadas en un paso también se observa un aumento de la actividad anódica a partir de las 8 h de inmersión. Según los resultados de elipsometría se obtenían valores muy similares entre estas muestras, lo que indica que el espesor influye en la protección que proporciona la capa al sustrato.

La capa de silano por tanto, actúa como barrera evitando que el electrolito penetre y alcance la superficie. Los recubrimientos barrera se emplean para suprimir la reacción catódica limitando la difusión del electrolito, el oxígeno y el agua al sustrato, así como para limitar el transporte de electrones a la superficie del metal.

Sin embargo, su espesor y su deposición irregular, que cubre completamente el aluminio, pero no de manera uniforme^{17,18}, hacen que el electrolito penetre con el tiempo de inmersión como se deduce de los resultados de SVET. A esto, se le une el hecho de que el silano de la intercara se disuelve cuando es expuesto a humedad o atmósferas agresivas¹⁹.

Las muestras silanizadas presentan un mejor comportamiento frente a corrosión que las decapadas. Sin embargo, la utilización del silano como promotor de adhesión puede ser beneficiosa en términos de adhesión, tanto en ambientes secos como húmedos, pero no necesariamente beneficioso como inhibidor de la corrosión¹⁹.

8.5. CONCLUSIONES

El pretratamiento con antorcha de plasma atmosférico del sustrato antes de ser silanizado favorece la formación de las capas de silano. Sin embargo, la influencia de las condiciones en las que se realiza el tratamiento de plasma sobre la formación de la capa no es decisiva.

Sí parece más clara la influencia del método de silanización. Tanto para la silanización en un paso como en dos pasos, la inmersión produce resultados mejores que el rociado. En inmersión el sustrato permanece en contacto con la disolución durante más tiempo y esto afecta a la unión del silano con el sustrato así como al entrecruzamiento.

Los resultados son mejores tras el tratamiento con plasma que cuando la silanización es seguida de un paso de aclarado. En este último caso la unión con el sustrato y el entrecruzamiento de las capas es menor y disminuye la protección frente a corrosión.

El método de SVET demuestra que las capas de silano actúan como barrera frente a corrosión. La silanización en dos pasos proporciona capas que confieren una mejor protección al sustrato, debido a que el espesor de las capas es mayor y a una mejor unión del silano al sustrato y entrecruzamiento de la capa. El silano dipodal, BTSE, favorece la formación de estos enlaces mientras que el MPS confiere mayor homogeneidad a la capa de silano.

8.6. CONCLUSIONS

Atmospheric plasma treatment of aluminium prior to silanization favours the formation of homogeneous silane layers, although plasma application conditions do not seem to have a clear influence.

The influence of the silane deposition method is clear. For both, one and two-step silanization methods, immersion promotes better results than spraying. During immersion process, substrate keeps in contact with solution for longer times, affecting the silane-aluminium bonding and silane crosslinking.

Results are better for silanization after plasma than plain silanization followed by draining. The latter promotes silane layers with lower crosslinking and bonding to the substrate, hence diminishing corrosion resistance.

SVET results demonstrate that silane layers act as a barrier against corrosion. Two-step silanization method promotes more protective layers, as they are thicker and better bonded to the substrate. The bisilane, BTSE, favours bonds with aluminium, while MPS favours silane layer homogeneity.

8.7. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ R. Subasri, A. Jyothirmayi, D.S. Reddy. *Effect of plasma surface treatment and heat treatment ambience on mechanical and corrosion protection properties of hybrid sol–gel coatings on aluminum*. Surface and Coatings Technology 205 (2010) 806–813.
- ² P. Kiruthika, R. Subasri, A. Jyothirmayi, K. Sarvani, N.Y. Hebalkar. *Effect of plasma surface treatment on mechanical and corrosion protection properties of UV-curable sol-gel based GPTS-ZrO₂ coatings on mild steel*. Surface and Coatings Technology 204 (2010) 1270-1276.
- ³ A. Simoes, D. Battocchi, D. Tallman, G. Bierwagen. *Assessment of the corrosion protection of aluminium substrates by a Mg-rich primer: EIS, SVET and SECM study*. Progress in Organic Coatings 63 (2008) 260–266.
- ⁴ L. Forget, F. Wilwers, J. Delhalle, Z. Mekhalif. *Surface modification of aluminum by n-pentane phosphonic acid: XPS and electrochemical evaluation*. Applied Surface Science 205 (2003) 44–55.
- ⁵ G. Williams, A.J. Coleman, H.N. McMurray. *Inhibition of Aluminium Alloy AA2024-T3 pitting corrosion by copper complexing compounds*. Electrochimica Acta 55 (2010) 5947–5958.
- ⁶ N. Suzuki, H. Ishida. *Acceleration of silanol condensation of a methacryl-functional silane in the model sizing system*. Composite Interfaces 12 (2005) 769–785.
- ⁷ P. Innocenzi, G. Brusatin. *A comparative FTIR study of thermal and photopolymerization processes in hybrid sol–gel films*. Journal of Non-Crystalline Solids 333 (2004) 137–142.
- ⁸ R. Tremot, H. de Jesús-Cardona, J. García-Orozco, R.J. Castro, C.R. Cabrera. *3-Mercaptopropyltrimethoxysilane as a Cu corrosion inhibitor in KCl solution*. Journal of Applied Electrochemistry 30 (2000) 737-743.

- ⁹ M.A. Rodríguez, M.J. Liso, F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo. *Study of the reaction of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ -MPS) with slate surfaces*. Journal of Materials Science 34 (1999) 3867–3873.
- ¹⁰ M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Dufresne. *Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading*. Composites Science and Technology 67 (2007) 1627–1639.
- ¹¹ N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, Y. Castro, M. Aparicio, A. Durán. *Improved corrosion resistance of AA2024 alloys through hybrid organic–inorganic sol–gel coatings produced from sols with controlled polymerisation*. Surface and Coatings Technology 203 (2009) 1897–1903.
- ¹² A.N. Rider, G.I. Mathys. *The influence of organosilane condition on films formed on aluminium characterised using RAIR and XPS*. Journal of Adhesion Science and Technology 21 (2007) 677–703.
- ¹³ D. Raps, T. Hack, J. Wehr, M.L. Zheludkevich, A.C. Bastos, M.G.S. Ferreira, O. Nuyken. *Electrochemical study of inhibitor-containing organic–inorganic hybrid coatings on AA2024*. Corrosion Science 51 (2009) 1012–1021.
- ¹⁴ M. Salou, S. Yamazaki, N. Nishimiya, K. Tsutsumi. *Wettability characteristics of treated aluminum surfaces*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 139 (1998) 299–310.
- ¹⁵ A.M. Cabral, R.G. Duarte, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira. *A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions. Composition of the films formed*. Progress in Organic Coatings 54 (2005) 322–331.
- ¹⁶ A. Franquet, J. De Laet, T. Schram, H. Terryn, V. Subramanian, W.J. van Ooij, J. Vereecken. *Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry*. Thin Solid Films 384 (2001) 37–45.

¹⁷ J. Song, W.J. van Ooij. *Bonding and corrosion protection mechanisms of γ -APS and BTSE silane . lms on aluminum substrates*. Journal of Adhesion Science and Technology 17 (2003) 2191–2221.

¹⁸ A. Frignani, F. Zucchi, G. Trabanelli, V. Grassi. *Protective action towards aluminium corrosion by silanes with a long aliphatic chain*. Corrosion Science 48 (2006) 2258–2273.

¹⁹ M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, G.E. Thompson. *Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers*. Progress in Organic Coatings 57 (2006) 307–313.

Capítulo 9

Sistemas pintados

9.1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos orgánicos y en particular la aplicación de pinturas constituyen el método más ampliamente utilizado en la protección contra la corrosión metálica. El buen funcionamiento de la pintura va a tener una gran dependencia en la preparación superficial. La naturaleza de la interfase metal-pintura determina en gran medida el comportamiento del metal pintado y el rendimiento del recubrimiento protector.

Tras la silanización de los sustratos de aluminio se procede a su lacado. El silano será el nexo de unión entre el sustrato metálico y la pintura polimérica. Este pretratamiento debe favorecer la resistencia a ensayos mecánicos y de corrosión de los sistemas pintados.

La apariencia estética de los recubrimientos orgánicos está estrictamente relacionada con su capacidad para resistir daños externos como aquellos producidos por impactos locales y/o ambientes agresivos. Los daños superficiales deben ser siempre prevenidos ya que comprometen todas las características de los recubrimientos y pueden dar lugar a ataques más serios de agentes externos y ser la razón principal de fallos¹.

En otros metales recubiertos con silano, como es el caso del cobre silanizado con una disolución de GPS (glicidoxipropiltrimetoxisilano) al 1,5%² y pintado, se observa mejora en la adhesión de la pintura y en el comportamiento frente a atmósferas agresivas. Tras 1000 h de exposición en el ensayo de niebla salina acética, las muestras pintadas sin pretratamiento silano muestran ampollamiento y grandes áreas en las que se ha desprendido la pintura. Sin embargo, las muestras silanizadas están prácticamente intactas, mostrando escasas y pequeñas ampollas junto a la incisión y un proceso de delaminación muy limitado.

El empleo del BTESPT (bis-(triethoxisililpropil)tetrasulfuro) como pretratamiento de la aleación de magnesio AZ31, que es posteriormente pintada mediante electrodeposición catódica, también ha mostrado excelentes resultados en ensayos de niebla salina (a 1000 h), mejorando los resultados obtenidos para aquellas muestras sin pretratamiento³.

Song et al.⁴ estudian la protección frente a corrosión que confieren los recubrimientos silano de BTSE y APS (3-(trimetoxisilil)propilamina) a los sustratos de aluminio pintados con pintura poliéster o poliuretano. Mediante ensayos de impedancia o niebla salina se

determina que el tratamiento de silanización en dos pasos proporciona una mejor respuesta de los sistemas a medios corrosivos. Sin embargo, no se evalúa el comportamiento frente a ensayos mecánicos de los sustratos pintados.

El APS y el BTSE también se emplean en el pretratamiento de aluminio puro (99%), que es pintado con poliéster y poliuretano, ambos en polvo. Se observa una buena adherencia, exceptuando el caso en el que se silaniza con BTSE y se pinta con pintura tipo poliéster, ya que parecen no ser compatibles. Se encuentra que el proceso de silanización en dos pasos proporciona resultados comparables al cromatado por conversión⁴.

Otros silanos, como el GPS, han demostrado promover la adherencia y resistencia a corrosión de modo similar a los pretratamientos con cromo hexavalente en aleaciones AlSi7Mg pintadas con pintura poliéster en polvo⁵.

La efectividad de los silanos en la adherencia de recubrimientos epoxi sobre aleaciones de aluminio AA 1050⁶ y AA 6061⁷ también ha sido probada. En el primer caso se emplea GPS, TEOS (tetraetoxisilano) y MTES (metiltriethoxisilano) que mejoran la adherencia respecto a aquellas muestras que sólo han sido desengrasadas, principalmente para disoluciones de pH bajo. Sin embargo, dicha adherencia no es comparable a la obtenida con sustratos cromatados. Para la segunda aleación, se emplean vinil y aminosilanos obteniéndose buenas propiedades barrera y minimizando la entrada de agua, lo que se debe a una buena interacción silano-epoxi. Por otro lado, parece que la temperatura de curado de la pintura epoxi, que alcanza los 195 °C, puede degradar la capa de silano.

9.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se toman las muestras silanizadas en un paso y dos pasos en las condiciones especificadas en el apartado 8.2 y se procede a su lacado. De modo que se lleva a cabo la silanización seguida de aclarado, o tras pretratamiento con antorcha de plasma atmosférico, a velocidad de 10 m/min o 1 m/min, ya sea por inmersión o rociado.

El lacado se realiza empleando una pintura en polvo tipo poliéster según se explica en el apartado 3.1.3.

Para verificar la idoneidad del pretratamiento en el pintado de los sustratos de aluminio, las muestras pintadas se examinan y se someten a ensayos mecánicos y de corrosión. Se

realizan los siguientes ensayos,: apariencia, brillo, indentación, embutición, plegado, impacto, adhesión, rayado, adherencia por tracción, niebla salina acética y resistencia a atmósferas húmedas que contienen dióxido de azufre. Para el procedimiento y evaluación se siguen las normas UNE EN ISO correspondientes y las especificaciones QUALICOAT (apartado 3.2.9).

9.3. RESULTADOS

9.3.1. Apariencia y brillo

Una vez pintadas las muestras, son evaluadas visualmente. La pintura se distribuye de manera homogénea sobre la muestra y no se observan defectos.

Para medir el brillo se analizan cuatro muestras pintadas en cada condición de silanización, tomando seis lecturas en áreas diferentes de cada panel⁸. La media de los valores obtenidos se presenta en la tabla 9.1 para las muestras silanizadas en un paso y en la tabla 9.2 para las silanizadas en dos pasos.

Según QUALICOAT, para los recubrimientos de categoría 3, en los que se incluye el tipo de pintura que se ha empleado, se requiere el siguiente resultado: $71 - 100 \pm 10$ unidades. Todas las muestras analizadas tienen un brillo cuya intensidad se engloba en el intervalo marcado.

Tabla 9.1. Brillo de las muestras pintadas tras ser silanizadas en un paso.

Table 9.1. Specular gloss of one-step silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Brillo			
	<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>	<i>Muestra 3</i>	<i>Muestra 4</i>
Inmersión + aclarado	87,5 ± 0,8	88,4 ± 0,9	86,1 ± 0,6	87,3 ± 0,8
Rociado + aclarado	87,8 ± 1,6	87,5 ± 0,4	86,5 ± 1,4	86,6 ± 2,9
Plasma 1 m/min + inmersión	89,8 ± 0,9	87,2 ± 0,7	90,6 ± 0,5	88,7 ± 0,4
Plasma 1 m/min + rociado	85,7 ± 1,2	86,2 ± 0,8	85,9 ± 1,2	84,7 ± 1,8
Plasma 10 m/min + inmersión	86,9 ± 0,6	87,5 ± 0,9	88,7 ± 0,6	87,4 ± 0,3
Plasma 10 m/min + rociado	88,7 ± 0,8	88,8 ± 1,6	90,4 ± 0,6	91,0 ± 0,3

Tabla 9.2. Brillo de las muestras pintadas tras ser silanizadas en dos pasos.
Table 9.2. Specular gloss of two-steps silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Brillo			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Inmersión + aclarado	85,3 ± 0,5	83,4 ± 0,9	86,9 ± 0,7	85,6 ± 1,0
Rociado + aclarado	81,3 ± 1,7	87,7 ± 2,3	82,5 ± 2,5	85,5 ± 1,5
Plasma 1 m/min + inmersión	86,9 ± 0,4	84,1 ± 0,7	86,6 ± 0,6	85,8 ± 0,6
Plasma 1 m/min + rociado	85,5 ± 0,8	90,7 ± 1,2	89,4 ± 0,9	87,5 ± 0,7
Plasma 10 m/min + inmersión	90,6 ± 1,4	90,9 ± 0,2	85,5 ± 0,5	87,5 ± 0,9
Plasma 10 m/min + rociado	88,3 ± 1,4	89,1 ± 0,6	85,3 ± 1,2	86,9 ± 0,9

9.3.2. Ensayos mecánicos

Indentación

Se toma una muestra representativa del producto a ensayar sobre la que se realiza el ensayo en cinco puntos diferentes⁹. Los valores obtenidos de longitud y resistencia a la indentación se presentan en la tabla 9.3 para la silanización en un paso y en la tabla 9.4 para la silanización en dos pasos.

La resistencia a la indentación, según QUALICOAT, debe tener un valor mínimo de 80. Como se puede observar en las tablas, todas las condiciones de silanización proporcionan superficies que superan este valor mínimo.

Tabla 9.3. Resultados de indentación para la muestras silanizadas en un paso.
Table 9.3. Buchholz indentation results of one-step silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Longitud de indentación	Resistencia a la indentación, α	Espesor del recubrim. (μm)
Inmersión + aclarado	0,78 ± 0,04	128,20 ± 7,35	87 ± 6
Rociado + aclarado	0,82 ± 0,08	121,95 ± 12,44	138 ± 9
Plasma 1 m/min + inmersión	0,79 ± 0,03	126,58 ± 4,81	102 ± 4
Plasma 1 m/min + rociado	0,82 ± 0,02	121,95 ± 2,97	99 ± 8
Plasma 10 m/min + inmersión	0,82 ± 0,04	121,95 ± 6,65	139 ± 9
Plasma 10 m/min + rociado	0,80 ± 0,01	125,00 ± 0,60	127 ± 8

Tabla 9.4. Resultados de indentación para la muestras silanizadas en dos pasos.
 Table 9.4. Buchholz indentation results of two-steps silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Longitud de indentación	Resistencia a la indentación, α	Espesor del recubrim. (μm)
Inmersión + aclarado	$0,81 \pm 0,04$	$123,45 \pm 6,10$	109 ± 6
Rociado + aclarado	$0,80 \pm 0,10$	$125,00 \pm 15,62$	117 ± 3
Plasma 1 m/min + inmersión	$0,82 \pm 0,02$	$121,95 \pm 2,97$	110 ± 5
Plasma 1 m/min + rociado	$0,80 \pm 0,07$	$125,00 \pm 10,93$	122 ± 7
Plasma 10 m/min + inmersión	$0,83 \pm 0,06$	$120,00 \pm 8,31$	115 ± 6
Plasma 10 m/min + rociado	$0,78 \pm 0,08$	$128,20 \pm 13,75$	97 ± 6

Embutición

Mediante el ensayo de embutición se evalúa la resistencia de un recubrimiento al cuarteamiento y/o desprendimiento del sustrato metálico cuando es sometido a una deformación gradual. La profundidad obtenida para las muestras analizadas se presenta en la tabla 9.5 en el caso de las muestras silanizadas en un paso y en la tabla 9.6 para las muestras silanizadas en dos pasos.

Se trata de un ensayo pasa / no pasa, en el que se debe alcanzar una profundidad de embutición (d_e) mínima de 5 mm antes de que el recubrimiento comience a cuartearse y/o desprenderse¹⁰. El ensayo se lleva a cabo por duplicado, de modo que si los resultados difieren entre sí, se realizan ensayos adicionales.

Todas las muestras analizadas dan resultados positivos tras la realización de este ensayo. Tan sólo la condición de silanización en dos pasos mediante inmersión y aclarado presenta, en el primer ensayo realizado, un valor cercano al límite (5 mm). Se realizó un ensayo adicional que resultó positivo, por lo que esta condición pasa también el ensayo de embutición.

Tabla 9.5. Resultados de embutición para las muestras que han sido silanizadas en un paso.

Table 9.5. Cupping tests results of one-step silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	<i>Muestra 1</i>		<i>Muestra 2</i>	
	d_c (mm) $\pm 0,1$	Espesor (μm)	d_c (mm) $\pm 0,1$	Espesor (μm)
Inmersión + aclarado	8,5	97 ± 6	8,4	87 ± 6
Rociado + aclarado	8,0	101 ± 9	8,5	133 ± 8
Plasma 1 m/min + inmersión	8,6	70 ± 7	8,6	75 ± 4
Plasma 1 m/min + rociado	7,1	103 ± 4	7,6	93 ± 5
Plasma 10 m/min + inmersión	8,9	144 ± 7	8,6	101 ± 4
Plasma 10 m/min + rociado	8,6	108 ± 2	8,2	93 ± 5

Tabla 9.6. Resultados de embutición para las muestras que han sido silanizadas en dos pasos.

Table 9.6. Cupping tests results of two-steps silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	<i>Muestra 1</i>		<i>Muestra 2</i>		<i>Muestra 3</i>	
	d_c (mm) $\pm 0,1$	Espesor (μm)	d_c (mm) $\pm 0,1$	Espesor (μm)	d_c (mm) $\pm 0,1$	Espesor (μm)
Inmersión + aclarado	5,0	94 ± 6	7,0	100 ± 4	7,7	96 ± 5
Rociado + aclarado	8,1	107 ± 5	6,6	104 ± 6		
Plasma 1 m/min + inmersión	8,6	97 ± 5	8,4	101 ± 7		
Plasma 1 m/min + rociado	6,3	85 ± 2	8,5	90 ± 5		
Plasma 10 m/min + inmersión	7,2	100 ± 7	8,3	132 ± 6		
Plasma 10 m/min + rociado	8,2	109 ± 5	8,1	87 ± 6		

Plegado

El ensayo de plegado también permite evaluar la resistencia de los recubrimientos de pinturas al agrietamiento y/o al desprendimiento del sustrato. En este caso las muestras se someten a un proceso de plegado sobre un mandril cilíndrico¹¹.

Se trata de un ensayo pasa / no pasa en el que el recubrimiento no debe mostrar ningún signo de agrietamiento o desprendimiento al ser observado a simple vista¹¹. El ensayo se realiza sobre dos paneles diferentes. En el caso en el que los resultados difieran entre sí, se deben realizar ensayos adicionales que determinarán el resultado final del ensayo.

De las doce condiciones de silanización evaluadas, ocho de ellas presentan resultados positivos en los dos ensayos realizados y una muestra resultados negativos en ambos ensayos. Para las otras tres condiciones, uno resulta negativo y el otro positivo, de modo que es necesario realizar un tercer ensayo para resolver el problema. En el caso de las muestras silanizadas en dos pasos este tercer ensayo resulta ser positivo, de modo que estas dos condiciones pasan el ensayo de plegado. Por el contrario, para la muestra silanizada en un paso el tercer ensayo resulta negativo.

Por tanto, sólo dos condiciones no pasan este ensayo: silanización por rociado en un paso tras tratamiento de plasma a 1 m/min y silanización en dos pasos por inmersión seguida de aclarado.

Tabla 9.7. Resultados de plegado para las muestras silanizadas en un paso.

Table 9.7. Bending results of one-step silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	<i>Muestra 1</i>		<i>Muestra 2</i>		<i>Muestra 3</i>	
	Result.	Espesor (µm)	Result.	Espesor (µm)	Result.	Espesor (µm)
Inmersión + aclarado	Pasa	70 ± 7	Pasa	75 ± 5		
Rociado + aclarado	Pasa	137 ± 7	Pasa	149 ± 9		
Plasma 1m/min + inmersión	Pasa	91 ± 10	Pasa	75 ± 7		
Plasma 1m/min + rociado	No pasa	85 ± 6	Pasa	76 ± 6	No pasa	70 ± 5
Plasma 10 m/min + inmersión	Pasa	85 ± 3	Pasa	70 ± 3		
Plasma 10 m/min + rociado	Pasa	108 ± 5	Pasa	80 ± 8		

Tabla 9.8. Resultados de plegado para las muestras que han sido silanizadas en dos pasos.

Table 9.8. Bending results of two-steps silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	<i>Muestra 1</i>		<i>Muestra 2</i>		<i>Muestra 3</i>	
	Result.	Espesor (µm)	Result.	Espesor (µm)	Result.	Espesor (µm)
Inmersión + aclarado	No pasa	95 ± 3	No pasa	94 ± 7		
Rociado + aclarado	Pasa	109 ± 5	Pasa	105 ± 8		
Plasma 1m/min + inmersión	Pasa	102 ± 4	Pasa	106 ± 6		
Plasma 1m/min + rociado	No pasa	110 ± 6	Pasa	108 ± 5	Pasa	105 ± 7
Plasma 10 m/min + inmersión	Pasa	113 ± 6	Pasa	112 ± 7		
Plasma 10 m/min + rociado	No pasa	97 ± 6	Pasa	83 ± 3	Pasa	96 ± 5

Impacto

Tras el impacto del percutor esférico¹² se requiere, según QUALICOAT, que el recubrimiento no presente ningún signo de agrietamiento o desprendimiento. Se han realizado un total de cinco caídas para cada condición, considerándose que el comportamiento del recubrimiento es satisfactorio si, al menos, cuatro de las posiciones ensayadas no presentan agrietamiento o desprendimiento del sustrato.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 9.9 para las muestras silanizadas en un paso y en la 9.10 para aquellas silanizadas en dos pasos. Los paneles silanizados en un paso por rociado y aclarado y aquellos pretratados con plasma a 1 m/min y silanizados por rociado no pasan el ensayo de impacto, por presentar desprendimiento del sustrato tras su realización en más de una muestra analizada. Las muestras que han sido silanizadas en dos pasos y aclaradas tras la inmersión o rociado de la disolución de silano tampoco pasan el ensayo. El resto de condiciones proporcionan resultados positivos tras ser ensayadas.

Tabla 9.9. Resultados del ensayo de impacto para las muestras silanizadas en un paso.

Table 9.9. Impact test results of one-step silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Espesor (µm)	Resultado	Condición de silanización	Espesor (µm)	Resultado
Inmersión + aclarado	119 ± 2	Pasa	Rociado + aclarado	87 ± 4	Pasa
	102 ± 5	Pasa		82 ± 5	Pasa
	83 ± 2	Pasa		133 ± 6	No pasa
	71 ± 4	Pasa		127 ± 6	Pasa
	130 ± 3	Pasa		138 ± 9	No pasa
Plasma 1 m/min + inmersión	82 ± 5	Pasa	Plasma 1 m/min + rociado	84 ± 5	Pasa
	71 ± 6	Pasa		73 ± 6	Pasa
	72 ± 5	Pasa		84 ± 7	No pasa
	80 ± 8	Pasa		100 ± 5	No pasa
	75 ± 4	Pasa		70 ± 9	No pasa
Plasma 10 m/min + inmersión	85 ± 3	Pasa	Plasma 10 m/min + rociado	110 ± 9	Pasa
	70 ± 4	Pasa		94 ± 3	Pasa
	97 ± 3	Pasa		104 ± 9	Pasa
	85 ± 6	Pasa		93 ± 4	Pasa
	138 ± 5	Pasa		124 ± 9	Pasa

Tabla 9.10. Resultados del ensayo de impacto para la silanización en dos pasos.
Table 9.10. Impact test results of two-steps silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Espesor (μm)	Resultado	Condición de silanización	Espesor (μm)	Resultado
Inmersión + aclarado	101 ± 3	No pasa	Rociado + aclarado	104 ± 2	No pasa
	98 ± 4	No pasa		119 ± 8	No pasa
	100 ± 3	No pasa		94 ± 5	Pasa
	96 ± 5	Pasa		96 ± 7	Pasa
	101 ± 6	Pasa		93 ± 7	Pasa
Plasma 1m/min + inmersión	104 ± 5	Pasa	Plasma 1 m/min + rociado	72 ± 4	Pasa
	102 ± 6	Pasa		102 ± 4	Pasa
	99 ± 5	Pasa		70 ± 3	Pasa
	100 ± 7	Pasa		99 ± 4	No pasa
	101 ± 3	Pasa		92 ± 3	Pasa
Plasma 10 m/min + inmersión	105 ± 5	Pasa	Plasma 10 m/min + rociado	108 ± 6	Pasa
	108 ± 7	Pasa		88 ± 3	No pasa
	133 ± 8	Pasa		110 ± 7	Pasa
	87 ± 4	Pasa		71 ± 5	Pasa
	97 ± 2	Pasa		94 ± 3	Pasa

Adhesión por corte enrejado

Este ensayo permite evaluar la adhesión de la pintura al sustrato mediante la resistencia que ofrecen los recubrimientos al ser separados de los sustratos cuando se realiza una red cuadrada de incisiones en el recubrimiento de modo que alcancen el metal¹³.

El ensayo se ha llevado a cabo en tres lugares diferentes de la probeta seleccionada para cada condición. Los resultados obtenidos se clasifican en función de la tabla 3.4 y se presentan en la tabla 9.11 y 9.12 para las muestras silanizadas en uno y dos pasos respectivamente. Se requiere que el resultado tenga una clasificación de 0 en todos los ensayos. Todas las muestras analizadas pasan este ensayo, tanto las silanizadas en un paso como en dos pasos.

Tabla 9.11. Resultados de adherencia por corte enrejado para las muestras silanizadas en un paso.

Table 9.11. Cross cut test results of one-step silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	<i>Muestra 1</i>		<i>Muestra 2</i>		<i>Muestra 3</i>	
	Espesor (µm)	Result.	Espesor (µm)	Result.	Espesor (µm)	Result.
Inmersión + aclarado	70 ± 5	0	73 ± 2	0	98 ± 6	0
Rociado + aclarado	78 ± 3	0	80 ± 8	0	97 ± 7	0
Plasma 1 m/min + inmersión	77 ± 5	0	80 ± 5	0	78 ± 7	0
Plasma 1 m/min + rociado	90 ± 6	0	89 ± 5	0	87 ± 5	0
Plasma 10 m/min + inmersión	71 ± 8	0	75 ± 5	0	72 ± 6	0
Plasma 10 m/min + rociado	91 ± 5	0	93 ± 4	0	105 ± 3	0

Tabla 9.12. Resultados de adherencia por corte enrejado para las muestras silanizadas en un paso.

Table 9.12. Cross cut test results of two-steps silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	<i>Muestra 1</i>		<i>Muestra 2</i>		<i>Muestra 3</i>	
	Espesor (µm)	Result.	Espesor (µm)	Result.	Espesor (µm)	Result.
Inmersión + aclarado	100 ± 5	0	101 ± 6	0	99 ± 8	0
Rociado + aclarado	105 ± 7	0	98 ± 5	0	99 ± 7	0
Plasma 1 m/min + inmersión	103 ± 3	0	101 ± 4	0	105 ± 7	0
Plasma 1 m/min + rociado	99 ± 4	0	93 ± 5	0	100 ± 2	0
Plasma 10 m/min + inmersión	105 ± 5	0	99 ± 6	0	101 ± 5	0
Plasma 10 m/min + rociado	95 ± 6	0	93 ± 9	0	99 ± 2	0

Rayado

Mediante el ensayo de rayado se pretende determinar la resistencia de los sistemas pintados al rayado con una aguja hemisférica dura¹⁴. Se analizan tres paneles en busca de la carga mínima para la que el recubrimiento es atravesado, es decir, con la que la aguja penetra hasta el sustrato. Se escoge como resultado el peso mínimo obtenido de las tres medidas. Las muestras pintadas tras la silanización en un paso presentan resultados muy homogéneos (tabla 9.13), ya que para todas las condiciones la carga mínima con la que se alcanza el sustrato es de 2,5 kg.

Sin embargo, en la silanización en dos pasos, las condiciones de aplicación parecen tener influencia en la resistencia del recubrimiento al rayado (tabla 9.14). Se obtienen mayores cargas, de 4 kg para las muestras pretratadas con plasma a 10 m/min y silanizadas por rociado o inmersión. El resto de condiciones proporciona un sustrato con una resistencia inferior, aunque superior a la de las muestras silanizadas en un paso.

Tabla 9.13. Resultados de rayado para las muestras silanizadas en un paso.

Table 9.13. Scratch test results of one-step silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Espesor (μm)	Carga mínima (kg)	Resultado (kg)
Inmersión + aclarado	98 ± 6	3,5	2,5
	133 ± 7	3,0	
	133 ± 2	2,5	
Rociado + aclarado	85 ± 7	4,0	2,5
	114 ± 5	2,5	
	105 ± 7	3,0	
Plasma 1 m/min + inmersión	63 ± 7	3,0	2,5
	74 ± 5	4,5	
	115 ± 2	2,5	
Plasma 1 m/min + rociado	71 ± 5	5,0	2,5
	106 ± 7	2,5	
	115 ± 9	3,0	
Plasma 10 m/min + inmersión	127 ± 5	5,0	2,5
	139 ± 6	2,5	
	129 ± 9	3,0	
Plasma 10 m/min + rociado	120 ± 4	4,0	2,5
	127 ± 4	3,0	
	92 ± 5	2,5	

Tabla 9.14. Resultados de rayado para las muestras silanizadas en dos pasos.
Table 9.14. Scratch test results of two-steps silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Espesor (μm)	Carga mínima (kg)	Resultado (kg)
Inmersión + aclarado	99 ± 5	2,5	2,5
	102 ± 7	3	
	100 ± 5	2,5	
Rociado + aclarado	92 ± 7	3,5	3,5
	92 ± 8	4,0	
	98 ± 4	4,0	
Plasma 1 m/min + inmersión	104 ± 7	4,0	3,5
	101 ± 2	3,5	
	103 ± 5	3,5	
Plasma 1 m/min + rociado	98 ± 4	3,0	3,0
	100 ± 7	3,0	
	99 ± 3	3,5	
Plasma 10 m/min + inmersión	110 ± 7	4,0	4,0
	105 ± 5	4,5	
	103 ± 4	4,0	
Plasma 10 m/min + rociado	102 ± 7	4,0	4,0
	100 ± 3	4,0	
	115 ± 8	4,0	

Adherencia por tracción

El ensayo de adherencia por tracción permite evaluar la adherencia de la película de pintura mediante la medida del esfuerzo necesario para desprender o romper dicha película en la dirección perpendicular al sustrato. Se evaluará la tensión y la naturaleza de la rotura¹⁵.

Los resultados obtenidos para las muestras pintadas en todas las condiciones de silanización propuestas se presentan en las tablas 9.15 y 9.16.

Las muestras silanizadas en un paso proporcionan una tensión de rotura similar, que se encuentra en torno a 2 MPa. Sin embargo, la naturaleza de la rotura varía según la condición de silanización. En los casos en los que se ha aplicado tratamiento de plasma la

rotura es cohesiva de la pintura o adhesiva sufridera-adhesivo. Además este hecho se acentúa más al silanizar por inmersión.

Al silanizar en dos pasos e introducir un paso de aclarado tras la deposición del silano, la tensión de rotura es similar a la de las muestras silanizadas en un paso. Sin embargo, el pretratamiento de plasma mejora la unión con el sustrato, lo que se traduce en un aumento de la tensión de rotura. En las muestras aclaradas la rotura es principalmente adhesiva entre la pintura y el sustrato, mientras que para los pretratamientos con plasma es principalmente cohesiva de la pintura o adhesiva sufridera-adhesivo.

Tabla 9.15. Resultados de adherencia por tracción para las muestras silanizadas en un paso.

Table 9.15. Pull-off test results of one-step silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Espesor (μm)	Tensión de rotura (MPa)	Naturaleza de la rotura		
			B	A/B	Y/Z
Inmersión + aclarado	115 ± 8	2		95%	5%
Rociado + aclarado	110 ± 4	2	20%		80%
Plasma 1 m/min + inmersión	101 ± 7	2	70%		30%
Plasma 1 m/min + rociado	90 ± 6	2	40%		60%
Plasma 10 m/min + inmersión	99 ± 3	2	90%		1%
Plasma 10 m/min + rociado	118 ± 7	2	30%		70%

Tabla 9.16. Resultados de adherencia por tracción para las muestras silanizadas en dos pasos.

Table 9.16. Pull-off test results of two-steps silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Espesor (μm)	Tensión de rotura (MPa)	Naturaleza de la rotura		
			B	A/B	Y/Z
Inmersión + aclarado	118 ± 4	1		100%	
Rociado + aclarado	105 ± 5	2	30%	70%	
Plasma 1 m/min + inmersión	109 ± 7	4	75%		35%
Plasma 1 m/min + rociado	101 ± 6	3	60%	10%	30%
Plasma 10 m/min + inmersión	102 ± 6	4	85%		15%
Plasma 10 m/min + rociado	99 ± 7	3	90%		10%

9.3.3. Ensayos de corrosión

Niebla salina acética

Tras realizar el ensayo, que debe durar 1000 h, se someten las muestras a análisis. Se requiere que el ampollamiento no supere la clasificación 2 (S2)¹⁶ (figura 3.8). Además la infiltración máxima permitida en una incisión de 10 cm de longitud es de 16 mm²; sin embargo, la longitud de una sola infiltración no puede superar los 4 mm. Se analizan tres muestras por cada condición, de modo que el ensayo resulta positivo si al menos dos de ellas superan las exigencias marcadas por la norma.

En la tabla 9.17 se presentan los resultados obtenidos para las muestras que habían sido silanizadas en un paso. Como se puede observar todas pasan el ensayo de niebla salina acética.

Tabla 9.17. Resultados del ensayo de niebla salina acética para la condición de silanización en un paso.

Table 9.17. Acetic salt spray test results of one-step silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Infiltración (mm ²)	Infiltración < 16 mm ²	Ninguna infiltración > 4 mm	Ampollamiento 2(S2)	Clasific.
Inmersión + aclarado	1,3	Pasa	Pasa	Pasa	A
	1,3	Pasa	Pasa	Pasa	
	2,8	Pasa	Pasa	Pasa	
Rociado + aclarado	40,5	No pasa	No pasa	No pasa	B
	4,7	Pasa	Pasa	Pasa	
	3,9	Pasa	Pasa	Pasa	
Plasma 1 m/min + inmersión	4,0	Pasa	Pasa	Pasa	A
	3,0	Pasa	Pasa	Pasa	
	3,8	Pasa	Pasa	Pasa	
Plasma 1 m/min + rociado	0,7	Pasa	Pasa	Pasa	A
	1,8	Pasa	Pasa	Pasa	
	2,9	Pasa	Pasa	Pasa	
Plasma 10 m/min + inmersión	1,2	Pasa	Pasa	Pasa	B
	20,3	No Pasa	Pasa	Pasa	
	15,7	Pasa	Pasa	Pasa	
Plasma 10 m/min + rociado	16,1	No pasa	No pasa	No pasa	B
	5,1	Pasa	Pasa	Pasa	
	4,2	Pasa	Pasa	Pasa	

En la tabla 9.18 se presentan los resultados obtenidos para las muestras silanizadas en dos pasos. Exceptuando los sustratos silanizados por inmersión y aclarados, para los que dos de las muestras analizadas no pasan el ensayo, el resto de condiciones dan resultados positivos tras el ensayo de niebla salina acética

Tabla 9.18. Resultados del ensayo de niebla salina acética para las muestras silanizadas en dos pasos.

Table 9.18. Acetic salt spray test results of two-steps silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Infiltración (mm ²)	Infiltración < 16 mm ²	Ninguna infiltración > 4 mm	Ampollamiento 2(S2)	Clasific.
Inmersión + aclarado	6,6	Pasa	Pasa	Pasa	C
	17,5	No pasa	No pasa	No pasa	
	15,1	No pasa	No pasa	No pasa	
Rociado + aclarado	3,9	Pasa	Pasa	Pasa	A
	1,7	Pasa	Pasa	Pasa	
	3,0	Pasa	Pasa	Pasa	
Plasma 1 m/min + inmersión	3,4	Pasa	Pasa	Pasa	A
	2,6	Pasa	Pasa	Pasa	
	1,6	Pasa	Pasa	Pasa	
Plasma 1 m/min + rociado	8,0	Pasa	Pasa	Pasa	B
	9,0	Pasa	Pasa	Pasa	
	16,6	No pasa	Pasa	No pasa	
Plasma 10 m/min + inmersión	4,3	Pasa	Pasa	Pasa	A
	1,7	Pasa	Pasa	Pasa	
	3,8	Pasa	Pasa	Pasa	
Plasma 10 m/min + rociado	47,9	No pasa	No pasa	No pasa	B
	7,4	Pasa	Pasa	Pasa	
	2,1	Pasa	Pasa	Pasa	

Resistencia a atmósferas húmedas que contienen dióxido de azufre

Con este ensayo se pretende determinar la resistencia de la película de pintura a atmósferas húmedas que contienen dióxido de azufre¹⁷.

Tras realizarse un total de 24 ciclos, se someten las muestras a análisis. Se requiere que una vez terminado el ensayo, la infiltración no exceda 1 mm en ambos lados de la incisión, no haya cambio de color ni ampollamiento mayor de la clasificación 2 (S2) (figura 3.7) de acuerdo con la norma UNE EN ISO 4628-2¹⁸.

En las tablas 9.19 y 9.20 se muestran los resultados obtenidos tras la realización de este ensayo para las muestras silanizadas en un paso y en dos pasos respectivamente. Todas las condiciones pasan el ensayo.

Tabla 9.19. Resultados del ensayo de resistencia a atmósferas húmedas que contienen dióxido de azufre para las muestras silanizadas en un paso.

Table 9.19. Sulphur dioxide test results of one-step silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Infiltración < 1 mm	Cambio de color	Ampollamiento 2(S2)
Inmersión + aclarado	Pasa	No	Pasa
	Pasa	No	Pasa
Rociado + aclarado	Pasa	No	Pasa
	Pasa	No	Pasa
Plasma 1 m/min + inmersión	Pasa	No	Pasa
	Pasa	No	Pasa
Plasma 1 m/min + rociado	Pasa	No	Pasa
	Pasa	No	Pasa
Plasma 10 m/min + inmersión	Pasa	No	Pasa
	Pasa	No	Pasa
Plasma 10 m/min + rociado	Pasa	No	Pasa
	Pasa	No	Pasa

Tabla 9.20. Resultados del ensayo de resistencia a atmósferas húmedas que contienen dióxido de azufre para las muestras silanizadas en dos pasos.

Table 9.20. Sulphur dioxide test results of two-steps silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Infiltración < 1 mm	Cambio de color	Ampollamiento 2(S2)
Inmersión + aclarado	Pasa	No	Pasa
	Pasa	No	Pasa
Rociado + aclarado	Pasa	No	Pasa
	Pasa	No	Pasa
Plasma 1 m/min + inmersión	Pasa	No	Pasa
	Pasa	No	Pasa
Plasma 1 m/min + rociado	Pasa	No	Pasa
	Pasa	No	Pasa
Plasma 10 m/min + inmersión	Pasa	No	Pasa
	Pasa	No	Pasa
Plasma 10 m/min + rociado	Pasa	No	Pasa
	Pasa	No	Pasa

9.4. DISCUSIÓN

Los ensayos mecánicos y de corrosión realizados sobre los sistemas pintados dan información directa de la efectividad del pretratamiento silano, ya que este influye en la adherencia de la pintura al sustrato y debe producir un efecto barrera que retrase los procesos de corrosión.

Al evaluar visualmente las muestras que han sido pintadas no se observan defectos. La pintura se distribuye homogéneamente sobre el sustrato y el brillo (tablas 9.1 y 9.2) tiene una intensidad adecuada. De modo que las variaciones introducidas en las condiciones de silanización han eliminado la acumulación de silano en ciertas regiones de las muestras y con ello, los defectos que se formaban al silanizar por inmersión o rociado y que se vieron en el capítulo 6 (figura 6.1). Además, los diferentes métodos de silanización no afectan a los valores globales de brillo.

En cuanto a los ensayos mecánicos y de corrosión, no todas las muestras analizadas se comportan del mismo modo. El ensayo de indentación resulta positivo en todas las muestras analizadas, superándose el valor mínimo requerido por la norma. Sin embargo, este ensayo está más relacionado con la pintura y su curado que con el pretratamiento y por tanto, con su unión al sustrato, que es el cometido principal de esta investigación. Es reseñable que el silano no ha afectado al proceso de polimerización de la pintura.

Los ensayos de embutición, plegado e impacto, por el contrario, pretenden analizar la resistencia del recubrimiento pintura al cuarteamiento o desprendimiento. Todas las muestras analizadas pasan el ensayo de embutición. Sólo la silanización en dos pasos por inmersión y aclarado presenta un resultado cercano al límite. Sin embargo, al repetir el ensayo, como especifica la norma, resulta positivo y por tanto, esta condición también pasa el ensayo de embutición.

Por el contrario, en los ensayos de plegado e impacto se encuentran algunos problemas. Estos son ensayos de deformación rápida, mientras que el de embutición se lleva a cabo a una velocidad más lenta, lo que puede ser la razón por la que se observan resultados diferentes entre ellos.

Las muestras silanizadas en un paso por rociado y aclarado no pasan el ensayo de impacto, mientras que las muestras silanizadas por rociado tras tratamiento de plasma a 1 m/min no pasan ninguno de los dos ensayos, ni plegado ni impacto.

En cuanto a las muestras silanizadas en dos pasos, los métodos de inmersión y rociado seguidos de aclarado no superan el ensayo de impacto y el primero tampoco supera el ensayo de plegado. En el resto de condiciones, a pesar de que todas resultan positivas, se debe comentar que, para los casos en los que se ha silanizado por rociado tras el tratamiento de plasma, ya sea a velocidad de 10 m/min o 1 m/min, uno de los ensayos ha resultado negativo, tanto para el ensayo de plegado como para el de impacto.

Al silanizar por rociado o inmersión y aclarado, se dedujo que la deposición de silano era inferior que en los casos en los que se había aplicado un tratamiento de plasma. Los espectros de infrarrojo estaban menos definidos y presentaban menor intensidad, además de que tanto la adsorción del silano en la superficie de aluminio (figuras 8.14 y 8.16) como la condensación de las capas era inferior al resto de condiciones (figura 8.15 y 8.17). Esta menor deposición de silano produce claramente fallos en los sistemas pintados.

En el caso del pretatamiento con plasma a 1 m/min y silanización en un paso por rociado, se dedujo que la unión con el sustrato era menor que en el resto de condiciones de silanización tras tratamiento de plasma (figura 8.14), además de presentar una elevada condensación (figura 8.15). Esto puede haber producido una capa que, a pesar de comportarse frente a corrosión de manera similar al del resto de sistemas, como se vio en SVET (figura 8.11 y 8.12), tenga una unión más débil con el sustrato que le hace fallar en los ensayos mecánicos.

Son principalmente las condiciones en las que la deposición del silano se produce por rociado, las que han presentado peores resultados. El tiempo durante el cual la disolución de silano está en contacto con la muestra influye por tanto, en la formación de la capa y en el comportamiento del sistema pintado, siendo más favorable la inmersión frente al rociado, aunque en este último caso también se superan los ensayos y especificaciones QUALICOAT.

En el ensayo de adhesión por corte enrejado, los resultados resultan más homogéneos, obteniéndose en todos los casos una clasificación 0. En el ensayo de adhesión por

tracción, se obtienen resultados uniformes para la silanización en un paso, con una tensión de rotura de 2 MPa en todas las condiciones (tabla 9.15). La principal naturaleza de rotura es adhesiva entre la pintura y el sustrato, aunque también se encuentran porcentajes de rotura adhesiva entre la sufridera y el adhesivo o cohesiva de la pintura. Estos dos últimos casos serían los más favorables ya que indicarían que el fallo no se produce por el pretratamiento silano. La silanización por inmersión tras tratamiento de plasma a 10 m/min parece por tanto la más adecuada en términos de adhesión.

Sin embargo, en la silanización en dos pasos se observa un incremento en los resultados obtenidos en el ensayo de adherencia por tracción al pretratar las muestras con plasma (tabla 9.16). El pretratamiento de plasma disminuía la energía superficial del sustrato (figura 7.3) y favorecía la distribución (figura 6.6) y unión del silano (figura 8.14 y 8.16). Además aumenta el porcentaje de rotura cohesiva de la pintura respecto a las muestras silanizadas en un paso. Sin embargo, se debe tener en cuenta que este ensayo sólo sirve de referencia y comparación entre muestras, ya que QUALICOAT no tiene especificaciones para su realización y resultados.

En las muestras silanizadas en un paso, tras el ensayo de rayado se obtienen valores iguales para el peso mínimo con el que se alcanza el sustrato, siendo de 2,5 kg. Aunque los resultados de las tres muestras ensayadas por condición no son muy uniformes, obteniéndose valores máximos más elevados para aquellas muestras que han sido pretratadas con plasma.

Los valores obtenidos para las muestras silanizadas en dos pasos son superiores a los de las muestras silanizadas en un paso y además se observa que son ligeramente mayores para aquellas pretratadas con plasma a velocidad de 10 m/min. Como se ha visto en el capítulo anterior, este pretratamiento favorece en mayor medida la adsorción y condensación de las capas de silano. Este ensayo tampoco se incluye en las especificaciones QUALICOAT y por lo tanto tendrá un carácter comparativo.

En los ensayos de corrosión, sólo la condición de silanización en dos pasos por inmersión y aclarado presenta problemas en el ensayo de niebla salina acética, dando como resultado una clasificación C (tabla 9.18). El resto de tratamientos pasan, tanto el ensayo de niebla salina acética como el de resistencia a atmósferas húmedas que contienen dióxido de azufre.

Sin embargo, tres de las condiciones de silanización en un paso y dos de las de silanización en dos pasos se engloban dentro de la categoría B en el ensayo de niebla salina acética. En lo referente a la silanización en un paso, se trata de la condición de rociado y aclarado, que ya había presentado problemas en el ensayo mecánico de impacto, y las muestras silanizadas tras el tratamiento de plasma a 10 m/min. En este último caso se puede tratar de un hecho puntual ya que no ha presentado ningún problema en el resto de ensayos.

En la silanización en dos pasos, son las muestras silanizadas por rociado tras tratamiento de plasma a 1 m/min o 10 m/min las que dan como resultado una clasificación B. Aunque no han dado fallos en ningún otro ensayo, ya se había registrado un comportamiento poco homogéneo en los ensayos de plegado e impacto.

En las tablas 9.21 y 9.22 se resumen los resultados obtenidos para cada condición de silanización en todos los ensayos realizados.

Para la silanización en un paso, la condición que ha presentado algún problema ha sido la silanización por rociado y aclarado. Se debe tener en cuenta que el fallo se ha producido únicamente en los ensayos de deformación rápida (plegado e impacto) siendo el resto favorables, incluidos los ensayos de corrosión. En la silanización en dos pasos son únicamente las condiciones de silanización en las que se añade un paso de aclarado las que presentan problemas mecánicos, tanto por inmersión como por rociado, y de corrosión al silanizar por inmersión.

A pesar de que la red de siloxanos parece adecuada para proteger al sustrato frente a corrosión, la unión con el sustrato no es suficiente. El aclarado disminuye el espesor de la capa de silano, como se vio en los resultados de elipsometría (tabla 8.2), y la unión con el sustrato, debilitando la capa y empeorando su comportamiento como unión entre el sustrato y la pintura.

La silanización en un paso por rociado tras tratamiento de plasma a 1 m/min también ha presentado problemas en los ensayos realizados, principalmente en impacto y plegado. El tratamiento de plasma a 1 m/min producía una superficie con una energía superficial muy baja, el sustrato era muy mojabable. De modo que la silanización por rociado no parece la más adecuada para las propiedades de este sustrato: la posición vertical del sustrato al ser rociado y su mojabilidad impiden una correcta deposición del silano MPS.

En la silanización en dos pasos, por el contrario, el pretratamiento de plasma a 1 m/min proporciona sustratos pintados con un buen comportamiento frente a ensayos mecánicos y de corrosión. El BTSE, con un mayor número de enlaces Si-OH, facilita la unión con el aluminio de modo que la mojabilidad del sustrato no resulta un problema en la formación de las capas de silano.

Tabla 9.21. Resumen de los resultados obtenidos para las muestras silanizadas en un paso.

Table 9.21. Summary of one-step silanized and painted aluminium results.

Condición de silanización	Apariencia	Brillo	Indentación	Embutición	Plegado	Impacto	Adhesión (enrejado)	Rayado (kg)	Adhesión por tracción (MPa)	Niebla salina	Kesternich
Inmersión + aclarado	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	2,5	2	A ✓	✓
Rociado + aclarado	✓	✓	✓	✓	✓	X	✓	2,5	2	B ✓	✓
Plasma 1 m/min + inmersión	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	2,5	2	A ✓	✓
Plasma 1 m/min + rociado	✓	✓	✓	✓	X	X	✓	2,5	2	A ✓	✓
Plasma 10 m/min + inmersión	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	2,5	2	B ✓	✓
Plasma 10 m/min + rociado	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	2,5	2	B ✓	✓

Tabla 9.22. Resumen de los resultados obtenidos para las muestras silanizadas en dos pasos.

Table 9.22. Summary of results of two-steps silanized and painted aluminium.

Condición de silanización	Apariencia	Brillo	Indentación	Embutición	Plegado	Impacto	Adhesión (enrejado)	Rayado (kg)	Adhesión por tracción (MPa)	Niebla salina	Kesternich
Inmersión + aclarado	✓	✓	✓	✓	X	X	✓	2,5	1	C X	✓
Rociado + aclarado	✓	✓	✓	✓	✓	X	✓	3,5	2	A ✓	✓
Plasma 1 m/min + inmersión	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	3,5	4	A ✓	✓
Plasma 1 m/min + rociado	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	3	3	B ✓	✓
Plasma 10 m/min + inmersión	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	4	4	A ✓	✓
Plasma 10 m/min + rociado	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	4	3	B ✓	✓

9.5. CONCLUSIONES

Todos los métodos de silanización dan lugar, tras ser lacados, a superficies sin defectos y con un brillo adecuado.

El tratamiento de plasma favorece la distribución y unión del silano en el sustrato de aluminio, lo que afecta positivamente en su comportamiento frente a ensayos mecánicos y de corrosión.

Se observa que el método de deposición del silano por inmersión resulta más adecuado ya que los recubrimientos son más resistentes. Sin embargo, exceptuando el caso de la silanización en un paso por rociado tras tratamiento de plasma a 1 m/min, el resto de condiciones resultan adecuadas y superan las especificaciones QUALICOAT.

Se descartan los procesos de silanización que incluyen un paso de aclarado por resultar ineficientes tanto en la silanización en un paso como en dos pasos.

9.6. CONCLUSIONS

Painted surfaces, pretreated with all the studied silanization methods, show no defects and adequate gloss.

Plasma treatment improves silane distribution and its bonding to aluminium, affecting positively mechanical and corrosion performances.

Immersion silanization is the most adequate method, as coatings are the most resistant. However, the rest of the conditions also surpass QUALICOAT specifications, with the exception of one-step spraying silanization method after plasma treatment at 1 m/min.

Silanization processes including draining are rejected as they seem to be inefficient for both one and two-step silanization methods.

9.7. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ M. Barletta, A. Gisario, G. Rubino, L. Lusvarghi. *Influence of scratch load and speed in scratch tests of bilayer powder coatings*. Progress in Organic Coatings 64 (2009) 247–258.
- ² F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi. *Silane pre-treatments on copper and aluminium*. Electrochimica Acta 51 (2006) 6097–6103.
- ³ C. Wu, J. Zhang. *Corrosion protection of Mg alloys by cathodic electrodeposition coating pretreated with silane*. Journal of Coatings Technology and Research 7 (2010) 727-735.
- ⁴ J. Song, W.J. van Ooij. *Bonding and corrosion protection mechanisms of γ -APS and BTSE silane films on aluminum substrates*. Journal of Adhesion Science and Technology 17 (2003) 2191–2221.
- ⁵ F. Deflorian, S. Rossi, M. Fedel. *Aluminium components for marine applications protected against corrosion by organic coating cycles with low environmental impact*. Corrosion Engineering, Science and Technology 46 (2011) 237-244.
- ⁶ A.P. Romano, M. Fedel, F. Deflorian, M.G. Olivier. *Silane sol-gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cataphoretic coating*. Progress in Organic Coatings 72 (2011) 695-702.
- ⁷ M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, G.E. Thompson. *Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers*. Progress in Organic Coatings 57 (2006) 307-313.
- ⁸ UNE EN ISO 2813. *Pinturas y barnices. Determinación del brillo especular de películas de pintura no metálicas a 20°, 60° y 85°*. (1999).
- ⁹ UNE EN ISO 2815. *Pinturas y barnices. Ensayo de indentación Buchholz*. (2004).
- ¹⁰ UNE EN ISO 1520. *Pinturas y barnices. Ensayo de embutición*. (2007).

¹¹ UNE EN ISO 1519. *Pinturas y barnices. Ensayo de plegado (mandril cilíndrico)*. (2002).

¹² UNE EN ISO 6271-1. *Pinturas y barnices. Ensayos de deformación rápida (resistencia al impacto). Parte 1: Ensayo de caída de una masa con percutor de gran superficie*. (2004).

¹³ UNE EN ISO 2409. *Pinturas y barnices. Ensayo de corte por enrejado*. (2007).

¹⁴ UNE EN ISO 1518. *Pinturas y barnices. Ensayo de rayado*. (2001)

¹⁵ UNE EN ISO 4624. *Pinturas y barnices. Ensayo de adherencia por tracción*. (2003)

¹⁶ UNE EN ISO 9227. *Ensayos de corrosión en atmósferas artificiales. Ensayos de niebla salina*. (2007).

¹⁷ UNE EN ISO 3231. *Pinturas y barnices. Determinación de la resistencia a atmósferas húmedas que contienen dióxido de azufre*. (1998).

¹⁸ UNE EN ISO 4628-2. *Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño d los tipos más comunes de defectos. Parte 2: Evaluación del grado de ampollamiento*. (2003).

Conclusiones finales

(Final conclusions)

A partir de los resultados experimentales que se han obtenido a lo largo del desarrollo de esta Tesis Doctoral, se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

1. Se ha puesto a punto un método para seguir la hidrólisis de silanos en disoluciones acuosas, así como el sistema de deposición sobre un sustrato metálico y consiguiente curado de las capas, haciendo posible la optimización de dichos procesos. Del presente estudio se obtiene que la hidrólisis para una disolución de MPS al 1% en agua es óptima tras 60 min, mientras que para una disolución de BTSE al 1% en una mezcla 93/6 de agua/metanol se deben alcanzar las 72 h. La silanización de la aleación de aluminio AA 6063 se optimiza mediante un tratamiento en dos pasos: inmersión en la disolución de BTSE durante 10 min seguida de la inmersión en la disolución de MPS durante otros 10 min y curado a 100 °C durante 60 min.
2. Se determina que el pretratamiento con antorcha de plasma atmosférico, empleando aire para generarlo, de la superficie de aluminio mejora la unión del silano al sustrato. Además, se ha optimizado el proceso de tratamiento de plasma para el sustrato concreto que se emplea en esta Tesis Doctoral en términos de velocidad de pasada de la antorcha y distancia antorcha-superficie. El efecto más intenso se consigue a velocidad de 1 m/min y distancia de 2 mm. Sin embargo, el efecto más duradero y constante durante el tiempo de envejecimiento, aunque ligeramente menos intenso que el primero, se obtiene para un tratamiento a velocidad de 10 m/min y distancia de 6 mm, además de optimizar el proceso de producción.
3. Se ha desarrollado un estudio integral del pretratamiento y silanización de la aleación de aluminio AA 6063, así como del comportamiento de los sistemas pintados, incluyendo la evaluación de los mismos y verificando la importancia del pretratamiento y silanización.

From the experimental results shown along this PhD Thesis, the following general conclusions can be highlighted:

4. The development and optimization of a method to follow the hydrolysis process of silanes in aqueous solutions has been carried out, including the evaluation of the curing and deposition on substrates. For the former analysis, results yield optimal hydrolysis conditions for 1% BTSE 93/6 water/methanol solution, hydrolyzed for 72 h, and 1% MPS in water, hydrolyzed for 1 h. The silanization of the AA 6063 aluminium alloy is optimized by performing a two-step process: dipping for 10 min in BTSE solution, draining for 5 min, dipping for 10 min in MPS solution, and curing for 60 min at 100 °C.
5. The exposure of the aluminium substrate to an atmospheric pressure plasma torch working with air effectively improves silane adhesion to the metal. The optimizing of the process carried out in this PhD Thesis yields a 1 m/min speed and 2 mm torch-to-substrate distance as the most effective in term of surface energy enhancement. Nevertheless, most stable in time surface are found to be obtained with 10 m/min speed and a 6 mm torch-to-substrate distance parameters. This experimental procedure promotes long-term effects of the treatment on the surface with highly beneficial wettability results on the aluminium.
6. A complete study of AA 6063 aluminium alloys pre-treatment prior to silanize has been achieved. The evaluation of the painted systems verifies the effect and importance of the surface preparation of the materials.

Líneas futuras de investigación

(Future research lines)

El desarrollo de esta Tesis Doctoral ha permitido desarrollar un completo proceso de pretratamiento para el lacado de aluminio empleando disoluciones de silano, abriendo nuevas vías hacia una reducción en el contenido de silano y de disolventes orgánicos en la disolución, lo que implica el desarrollo de un producto más ecológico a la par que económico.

A continuación se proponen una serie de líneas de investigación necesarias para poder resolver algunas dudas planteadas tras esta Tesis Doctoral:

- Estudio del envejecimiento de las disoluciones de silano, principalmente de los procesos de condensación que limitan la vida útil del producto. Analizar la posibilidad de reducir o limitar dicho proceso de condensación en el tiempo.
- Evaluación ecológica de las disoluciones de silano y como desecharlas.
- En este estudio se ha concluido que el silano produce un efecto barrera frente a la corrosión. Sin embargo, carece del efecto autoreparador por lo que sería interesante su combinación con otros elementos que añadan esta característica al producto final.
- Estudiar la posibilidad de, una vez silanizadas las muestras de aluminio, someter a un proceso de curado corto de modo que se concluya durante la polimerización de la pintura.

This PhD Thesis has developed a complete pre-treatment process for painting aluminium alloys based on silane solutions. This work introduces new research lines dealing with the reduction of silane contents in solution, as well as the elimination of organic solvents, thus developing an environmentally friendly and economic product.

Some future research lines are proposed in order to complete and clarify some points in this PhD Thesis:

- Aging study of the silane solutions, mainly regarding the condensation processes that could limit the lifetime of the product. This step would include the analysis of the possible reduction and limitation of these condensation reactions.
- Environmental impact evaluation of silane solutions and their disposal.
- This PhD Thesis has shown the positive effect of silanes on corrosion protection. However, as they exhibit no self-healing properties, it would be interesting to study their combination with other compounds capable to enhance this characteristic.
- Study of the possibility of achieving a brief curing process once aluminium samples have been silanized. This process would permit the complete curing of the silane layer while the lacquer polymerization process is taken place.